APLICAÇÕES DE LASERS DE CO_2 E Nd:YAG NO PROJETO E DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS TERMOTRANSCRITORES DE IMAGENS DIGITALIZADAS

por

Jose Luis Jiménez Pérez

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto da Silva Lima

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida por José Luis Jiménez Pérez e aprovada pela Comissão Julgadora.

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Física

Campinas, S.P., Junho de 1995

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNICAMP

C m.00075360 0

UNIDADE IF
N.º CHAMADA: T/UNICAMP
J564a
V. Ex.
TOMBO BC/ 25261
PROC. 433/95
C [ ] D [X]
PREÇO R$ 11,00
DATA 10/08/95
Nº CPD

TD/989/IFGW

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA

BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

J564a

Jiménez Pérez, Jose Luis
Aplicações de lasers de CO_2 e Nd:Yag no projeto e desenvolvimento de dispositivos termotranscritores de imagens digitalizadas / por Jose Luis Jiménez Pérez. -- Campinas, SP : [s.n.], 1995.

Orientador: Carlos Alberto da Silva Lima.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. *Registro de imagem com laser IV. 2. Processamento de imagens. 3. *Transcrição térmica. 4. *Processamento térmico. 5. *Registro térmico de imagens digitais. 6. *Registro de imagens tipo pirográfico. I. Lima, Carlos Alberto da Silva. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE FÍSICA
GLEB WATAGHIN

PARECER DE APROVAÇÃO

DEFESA DE TESE DE DOUTORADO DE

JOSÉ LUIS JIMÉNEZ PÉREZ

DATA: 14 / 06 / 95

BANCA EXAMINADORA:

- Prof. Dr. Carlos Alberto da Silva Lima (Orientador)

- Prof. Dr. Roberto Toledo de Assumpção

- Prof. Dr. Luiz Carlos de Moura Miranda

-Prof. Dr. Artêmio Scalabrin

-Prof. Dr. Edson Correa da Silva

In memoriam a mi Mami Eva y mi abuelita Josefa,
con mucho cariño y gratitud, que descansen en paz.
A Mia tia Emma,
a Genoveva
y a Daniele minha filha, con amor.
A mis hermanos, con gratitud.

Agradecimentos.

- Ao Prof. Dr. *Carlos Alberto da Silva Lima*, meu Orientador de Tese, pela forma segura, respeitosa, dedicada e competente com que conduziu a tarefa de guiar-me ao longo deste trabalho, desde que o sugeriu até sua finalização, transmitindo-me conhecimentos científicos que me foram fundamentalmente importantes para desenvolvê-lo e concluí-lo. Como Professor, e como grande amigo, manteve sempre presente em nossa interação o estímulo e a exigência por um trabalho de pesquisa que aportasse novas idéias ao tema em que trabalhei. Esta Tese representa o resultado do longo e intenso trabalho que realizei sob sua orientação.

- À profa. *Miriná Barbosa de Sousa Lima*, por seu contínuo incentivo ao meu trabalho e pelas sugestões sempre benvindas, além da grande amizade e da hospitalidade com que os Lima sempre me cumularam.

- Ao Prof. Dr. *Paulo Hiroshi Sakanaka* e ao *Prof. Dr. Artemio Scalabrin*, pelos cursos ministrados e pela permanente gentileza de suas atenções.

- À Profa. Dra. *Anette Gorenstein* pela permissão de uso de equipamento do seu Laboratório de Filmes Finos(DFA)

- Ao Prof. Dr. *Carlos Schwab*, do Instituto de Estudos Avançados do Centro Técnico Aeroespacial - IEAv -CTA pelo recobrimento do espelho de germânio com filme especial.

- Ao Prof. Dr. *Mauro M. G. Carvalho* pela permissão de uso de equipamentos de seu Laboratório para exame e fotografia, dos filmes expostos, com microscópios ópticos.

- Aos Srs. *José Roberto Blaz* de *Aragão* e *Waldomiro Nogueira dos Santos*, pela inestimável colaboração técnica no desenvolvimento da interface (hardware e software) de controle, meu reconhecimento e meu muito obrigado.

- Aos Prof. Dr. *Feliciano Sanchez Sinencio* (Director), e ao Prof. Dr. *Julio Mendoza*, ambos do Centro de Investigacion y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional - CINVESTAV-IPN, México, pelo apoio e estímulo, e por sua decidida ajuda nos trâmites junto aos organismos mexicanos de fomento à pesquisa, que viabilizaram financeiramente minha estada no IFGW, permitindo-me concluir esta Tese.

- Ao Prof. Dr.*Maurício Antônio Algatti*, meu estimado ex-colega e companheiro de pós-graduação no DEQ-IFGW, a expressão de meu reconhecimento pelo grande ser humano que é. Sua amizade sempre sincera e respeitosa para comigo refletiram-se na sua ajuda sempre oportuna e na sua disposição incondicional de compartilhar seus conhecimentos.

- Ao meu grande amigo e estimado ex-colega Dr.*Alfredo Cruz Orea* por sua amizade sincera, e pelas valiosas discussões sobre a parte computacional deste trabalho, além da agradável convivência por tantos anos neste *bello* país.

- Ao Prof. Dr. *Omar de Oliveira Diniz Neto*, amigo e ex-colega, pela amizade e estímulo.

- Ao Dr. *Álvaro Boechat*, pela amizade e ajuda nos experimentos com o laser de Nd:YAG.

- Ao Prof. Dr. *Antônio Roversi* pela atenção e disposição amiga de ajudar-me a navegar pelas águas, as vezes revoltas, dos sistemas operacionais de computação

no DEQ/IFGW/UNICAMP.

- Aos Drs. camaradas Antônio Vidiella, João Victor e Cesar Pagan, pela amizade e incentivo.

- Ao Sr. *Júlio Cesar Guedes*, pelo precioso apoio técnico no Laboratório e por sua amizade e atenção.

- Ao Srs.*Airton Lourenço* e *Wanderley Martins* pelos trabalhos de apoio técnico.

- Ao pessoal administrativo do DEQ pelo apoio e dedicação demostrado durante a realização desta Tese; sinceros agradecimentos especiais à Cora, Miyoko, Stella, Melita, Lydia, Marta e Rosemary.

- Aos funcionários da CPG e da Biblioteca do IFGW pela maneira fidalga com que sempre me trataram, com desvêlo e competência profissioal um agradecimento especial: Maria Ignez, Cidinha, Márcia e Armando (CPG); Rita, Maria José, Angela, Neusa, Tereza, Patricia, Tânia, Nilza, Célia, Maria Célia, Marineuse etc.

- Ao pessoal da Coordenadoria de Relações Internacionais e Institucionais da UNICAMP, nas pesssoas da Profa. Angélica e da Srta. Marta, extensivos a todos as demais funcionárias, pela atenção e desvêlo com que me ajudaram na questão da renovação do visto de permanência.

- Aos meus amigos *super-jóias* a expressão do meu reconhecimento: Eunice, Miriam, Márcia, Hector, Leandro(o minerinho), Luís Guilherme, Fernando e Juan(os peruanos), Ademir(o Alemão), Antônio(o Carioca), Marcelo, Sílvio, Marquinho, Andrea e Tereza, Lucimar, Marlucia, Cândida, Álvaro, Roberto Madacki, Odette, e outros tantos amigos, pela ajuda e amizade, discussões gerais e filosóficas, também.

- Meus agradecimentos, em particular, aos camaradas e compatriotas Martin e Ivone, Daniel e Neusa, Francisco, Marlene, Miriam(Chilena), Beatriz, etc.

- A *Isabel* pelo carinho, apoio, e ajuda durante os momentos mais difícies.

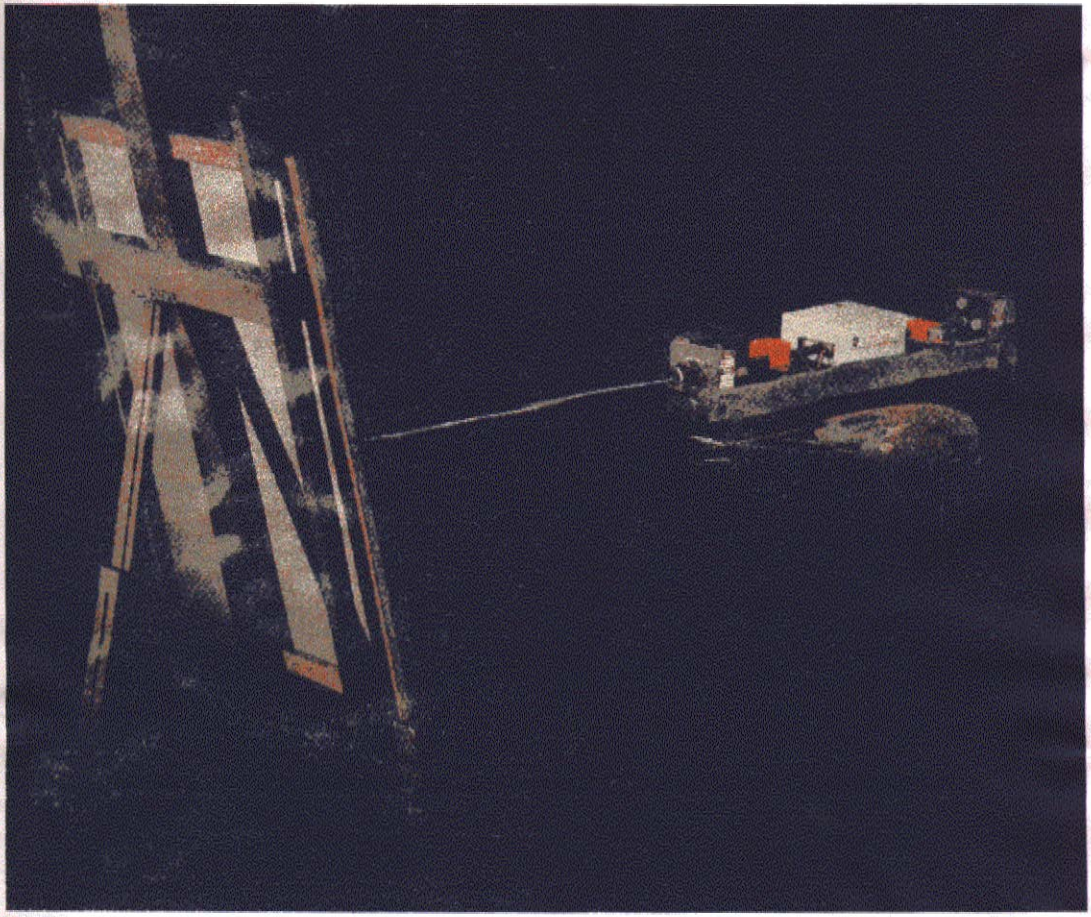
- Ao Consejo Nacional de Ciencia y Tecnologia - CONACYT(México) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Cientifico e Tecnologico - CNPq(Brasil) pelas Bolsas concedidas.

- Por último, mas igualmente importante, o meu mais profundo agradecimento às sociedades brasileira e mexicana, cujos povos convertem uma parte de seu árduo trabalho nos impostos que dão suporte aos programas de pós-graduação e, principalmente, às Bolsas de Estudo distribuidas por organismos como o CNPq e CONACYT, contribuindo fundamentalmente para a formação de recursos humanos de alto nível imprescindíveis para o desenvolvimento dos dois páises. Sem sua ajuda financeira meu sonho não teria passado disso.

A todos vocês, mais uma vez,

o meu Muito Obrigado!.

" Na paleta onde se misturam a Ciência e a Arte
surge a Imagem.
Na sua contemplação
renasce o Homem."



ABSTRACT

This Thesis has been devoted to examine, study and fully explore a particular kind of laser material processing, namely controlled selective, permanent or evanescent, IR laser activated thermal sensitization of materials surfaces. We have accordingly conceived, designed, constructed and tested a device that we have termed "digital image thermal transcriptor using an IR laser beam" or "thermal transcriptor" for short. This is a different and novel approach to thermal writing with lasers, as compared for instance to either laser marking (where an ablative material removal leaves a surface inscription) or laser pyrography (where a moving c.w. laser beam leaves a continuous track of fully ignited matter on the material surface). Quite to the contrary, our new approach explores in depth and breadth all of the pertinent physical, chemical and physico-chemical aspects of the mechanism(s) underlying the specific response of the local structures, that characterize the particular thermal-sensitive material surface, to a controlled IR laser beam exposure.

We have experimented with several classes of materials including common paper, cardboard paper, thermal-sensitive plastic, glass supported thin metallic foils and cholesteric liquid crystal spread onto carbon-black-like backing, among others. In each case, in order to achieve full control of the transcription process, we have performed careful essays to better understand the role of the controlling parameters of the operative mechanism, such as was the case with: (a) the controlled carbonation in criss-crossed celulose polymeric fiber bundles, i.e. without deflagrating a propagating carbonization

flame, a situation that is to be considered when paper and cardboard are the target materials; (b) the controlled browning of sensitized spots in the case of thermoplastics or yet (c) the thermochromic effects associated with the accreation of multicolored oxide layers tracks occurring when a moving sample of glass supported metallic foil is exposed to an IR laser beam, in air.

As to the thermal transcriptor setup itself, we ended up with an optimal design comprising a digital imager module, a read-and-convert digital - to - analog decodifier interface, a two-axis step-motorized computer controlled micropositioning table and its control interface, a laser setup with computer controlled pulser and beam intensity and, of course, a PC microcomputer, provided with an adequate control software. The complete system, including a CO_2 waveguide minilaser, was built as part of the Thesis. A long series of tests and perfomance essays finally provided us with an optimal parameter set for each case of interest, and for " black-and-white" thermal transcription of digitalized images. The overall result is that, when duly optimized, our thermal addressing device produces images that exhibit both a contrast and a resolution that compares quite favorably to those obtained in a good quality matrix printer.

We also present and discuss the results of a thorough study as to the viability of a polychromatic version of the above described thermal transcriptor. In this context, the results of the experiments with laser induced thermoxidation of supported metalic foils in air are reported. Their interpretation is made on the basis of a complex model that takes into full account the temperature dependence of all the intervening optical and thermal parameters, as well as the effects upon the process brougth up by the growth of the oxide layer itself. The mathematically non-linear coupled equations relating the local temperature distribution and the time evolution of the oxide layer

thickness were solved numerically. The maximum thickness predicted by the model for given irradiation conditons, were found to be in excellent agreement with the experimental results from microperfilometric measurements carried on laser produced oxide tracks resulting from letting a moving sample of glass supported Ti foil to be exposed to a pulsed beam from a Nd:YAG laser.

Finally, we comment on some open problems and some prospective developments intended to be carried on, in the near future, as by-products of the research work presented in this Thesis.

RESUMO

Esta Tese teve por objeto o estudo datalhado do processo de endereçamento térmico controlado e seletivo, permamente ou evanescente, da superfície de um material termo-sensível, com um feixe de laser no infravermelho (IV). Nossa abordagem buscou examinar, estudar e explorar a fundo este tipo particular de processamento de materiais com laser, através da concepção, projeto, construção e teste de um dispositivo que designamos como "transcriptor térmico à laser de imagens digitalizadas" ou, abreviadamente, "transcriptor térmico". Trata-se de uma abordagem original, e diferenciada, do processo de escritura térmica com lasers que transcende tanto a marcação a laser (caracterizada pela remoção ablativa ou explosiva de material para produzir uma inscrição na superfície), quanto a pirografia à laser (onde um feixe móvel de laser c.w. deixa uma trilha de cauterização contínua por onde passa na superfície do material). Ao contrário destes processos radicais, nossa nova abordagem procura explorar criteriosamente todos os aspectos relevantes físicos, químicos e físicos-químicos dos mecanismos responsáveis pela forma particular, e diferenciada, com que as estruturas locais, que caracterizam a resposta térmica específica de cada material, se comportam quando controladamente expostas a um feixe de radiação laser no IV.

Realizamos estudos e ensaios com diferentes tipos de materiais entre eles papel, papelão, plásticos termo-sensíveis, filmes metálicos sobre substratos de vidro e cristais líquidos colestéricos sobre suporte termo-absorvedor, entre outros. Em cada caso especifíco, a fim de poder obter um controle adequado do processo ativo na transcrição

térmica, realizamos ensaios cuidadosos que nos permitiram conhecer melhor o papel dos parâmetros de controle do mecanismo operativo correspondente. Foi assim, por exemplo, com (a)- a carbonização controlada num emaranhado de fibras poliméricas celulósicas, i.e. sem deflagrar a formação de uma chama propagante, o que descreve a situação que enfrentamos para otimizar o processo no caso do papel e do papelão; (b)- o controle da tonalidade (intensidade) de marron nos pontos atingidos pelo laser no caso dos plásticos termo-sensíveis; (c)- o controle da taxa de crescimento de camadas multicoloridas de óxidos metálicos em trilhas produzidas à laser, com origem em efeitos termocrômicos presentes no processo de oxidação ao ar livre de filmes finos metálicos expostos a um feixe laser no IV.

Quanto ao transcriptor térmico a laser em si, nosso protótipo final optimizado consistiu de: (a) um módulo digitalizador da imagem a ser transcripta; (b) uma interface decodificadora digital $\rightleftharpoons$ analógica do tipo leia e converta; (c) uma mesa microposicionadora XY com controle computadorizado e acionamento por motores de passo e a correspondente interface de controle; (d) um sistema laser de IV com a intensidade e a pulsação sob controle computadorizado; (l) um microcomputador tipo PC com um software de controle adequado. O conjunto completo, incluindo um mini-laser de CO_2 guia de onda, foi construido como parte desta Tese. Após uma longa bateria de ensaios e testes de desempenho chegamos finalmente á obtenção dos valores óptimos dos diversos parâmetros de controle, em cada caso, para a versão em "preto-e-branco" da transcrição térmica de imagens digitalizadas. O resultado global é que, quando devidamente optimizadas, as imagens produzidas com nosso esquema de endereçamento térmico revelaram níveis de contraste e resolução tão bons quanto aqueles que se consegue com uma impressora matricial de boa qualidade.

Apresentamos e discutimos, também, os resultados de um estudo de validade de uma versão policromática do transcriptor térmico, aqui descrito. Nesse contexto, apresentamos, em particular os resultados dos estudos experimentais da termo-oxidação induzida à laser de superfícies metálicas expostas ao ar livre. Eles são interpretados à luz de um complexo modelo que leva em conta não apenas a dependência térmica de todos os parâmetros ópticos e térmicos intervenientes no processo mas, também, os efeitos que advém do processo concomitante de crescimento da camada de óxido. O conjunto de equações acopladas, matematicamente não-lineares, descrevendo a mútua interferência entre a variação local do perfil de temperaturas e a variação temporal da espessura da camada de óxido, foi resolvido numericamente, e as espessuras máximas preditas para condições de irradiação dadas mostraram-se em excelente concordância com os valores medidos experimentalmente por microperfilometria de trilhas de óxido produzidas movimentando-se sob o feixe pulsado de um laser de Nd:YAG., com velocidade constante, um filme de titânio sobre vidro.

Finalmente, tecemos comentários sobre alguns problemas em aberto, e sobre as perspectivas de desenvolvimento de alguns temas que constituem sub-produtos daqueles abordadas nos trabalhos de pesquisa relatados nesta Tese.

Conteúdo

1 Introdução Geral **1**

2 Termo-sensibilização de materiais com lasers **7**

2.1 Considerações gerais 7

2.1.1 Efeitos Térmicos 17

2.1.2 Efeitos de "retro-alimentação" 18

2.2 Processos térmicos reversíveis e irreversíveis em materiais orgânicos . . . 20

2.3 O uso de feixes lasers (c.w. e pulsados): características e vantagens . . . 26

3 Transcritor Térmico a Laser de CO_2 para Imagens Digitais **31**

3.1 Introdução 31

3.2 Descrição Geral 32

3.3 Laser de CO_2 de Guia de Onda 36

3.3.1 Introdução: 36

3.3.2 Cabeça do laser 38

3.3.3 Sistema Elétrico 41

3.3.4 Sistema Óptico 42

3.3.5 Testes Operacionais e Ensaios 42

3.4 Sistema de Controle 47

3.4.1 Introdução 47

3.4.2 Concepção 47

3.4.3 Equipamento (hardware) 48

3.4.4 Programa (Software) 50

3.4.5 Operação 52

4 Apresentação e análise dos resultados obtidos **55**

4.1 Transcrição térmica de imagens digitalizadas 55

4.2 Geração e otimização de imagens térmicas 56

4.3 Fidelidade e definição na reprodução térmica de imagens 57

4.3.1 a resolução espacial 58

4.3.2 Escolha do comprimento de onda do laser 60

4.3.3 Resolução temporal 61

4.3.4 Sensibilidade do material a processar 61

4.4 Imagens termo-transcritas com nosso equipamento 62

4.4.1 Ensaios sobre papel e cartão: uso de laser pulsado 63

5 Estudos de viabilidade de uma versão policromática para o transcritor térmico a laser **73**

5.1 Fundamentos 73

5.1.1 Concepção geral de um transcritor policromático a laser 73

5.2 Experimento 76

5.3 Considerações téoricas 80

5.4 Modelização da termoxidação induzida pelo aquecimento a laser de um sólido. 88

5.5 Características gerais do problema tratado 90

5.6 Desenvolvimento do modelo e sua formulação matemática 91

5.7 Implementação numérica do modelo matemático 97

5.8 Resultados 113

6 Conclusões e Perspectivas **131**

A Detalhes da montagem do laser de guia de onda de CO_2: componentes mecânicos **136**

A.1 Sistema de refrigeração 139

A.2 Sistema de vácuo 139

Capítulo 1

Introdução Geral

Transcorridas mais de três décadas desde que os primeiros lasers foram desenvolvidos, suas aplicações científicas e tecnológicas tem, hoje, reconhecimento universal. Ao longo dos anos, estes lasers tem sofrido diversos tipos de modificações, seja na sua configuração básica seja nos parâmetros operacionais, quer se trate de lasers pulsados, quer contínuos. Os lasers de guia de onda de CO_2 e os lasers de Nd:YAG, por exemplo, introduziram uma série de características interessantes do ponto de vista do uso prático dos lasers. Em particular, seu uso como fonte de calor tornou possível técnicas alternativas de processamento de materiais. Podemos identificar, hoje, uma enorme diversidade de materiais que tem sido submetidos ao processamento a laser sob diferentes condições experimentais (intensidade e comprimento de onda do laser, temperatura, espessura da amostra e sua velocidade de deslocamento sob o laser, etc.). Isto tem permitido um estudo sistemático dos diferentes fenômenos físicos e químicos (absorção óptica, difusão térmica, reações termo-ativadas, efeitos de composição, etc.) que ocorrem na zona focal, sobre o alvo irradiado pelo laser. Um exemplo de tais aplicações é a produção

de canais guias de onda, usando técnicas de foto-escavação a laser explorando reações termoquímicas foto-induzidas na superfície metálica.

Em nosso trabalho tinhamos interesse em estudar o endereçamento térmico a laser de materiais termo-sensíveis. Nossa expectativa era melhor compreender as bases físicas da formação de imagens mono ou policromáticas evanescentes (apagáveis) ou permanentes, explorando este tipo de processamento. Assim, fomos levados a projetar e construir um sistema completo para termo-transcrição de imagens. O projeto incluiu a construção de um laser guia de onda c.w. de CO_2 de baixa potência (algumas centenas de miliwatts) para uso específico como fonte térmica no processamento de materiais de alta termo-sensibilidade (por exemplo, cristais líquidos e termoplásticos). Em seguida, passamos a desenvolver o sistema de transcrição com o qual pretendiamos controlar parametricamente os fenômenos de sensibilização térmica produzida por um feixe do laser com intensidade modulada. Projetamos e construímos, também, uma mesa micro-posicionadora XY, à qual fica presa a amostra termo-sensível, com seus deslocamentos espaciais controlados por micro-computador. Este sistema foi preparado para trabalhar com um laser de CO_2 (pulsado ou c.w.) e laser de Nd:YAG (pulsado ou c.w.). Como dissemos acima, uma aplicação deste sistema seria como um transcritor térmico de imagens.

Inicialmente, nosso projeto constituiu-se, basicamente, de dois sub-projetos:

a) A formação de imagens por endereçamento térmico de vários materiais (termoplásticos, papel, papelão, cartão, materiais anodizados etc.), com a concepção e desenvolvimento de um transcritor térmico monocromático (preto e branco). Nele exploraríamos a modulação, com controle computadorizado, da intensidade de um feixe de laser de CO_2

c.w. de baixa potência, focalizado sobre um alvo termo-sensível preso a uma mesa de translação XY com micro-deslocamento espacial com controle computadorizado. O alvo termo-sensível seria sede de uma reação termo-química irreversível.

b) Exploração do mesmo conceito, agora porém para desenvolver um transcritor policromático (imagem à cores), usando alvos de cristal líquido ou filmes finos metálicos de Ti (ou outros metais).

Os limiares termo-crômicos vão desde muito baixos (cristal líquido por exemplo) até muito altos (filme de titânio). Isto permite uma grande flexibilidade no controle térmico da cor. No caso dos cristais líquidos, bastam pequenas variações de temperatura causadas, por exemplo, pela modulação (controlada a computador) da intensidade do laser ou da velocidade de translação da amostra para se obter mudanças locais na cor e tem-se, ainda, a vantagem adicional (de grande relevância técnica) da imagem formada ser evanescente (apagável). Assim, para recuperar a tela basta simplesmente terminar o processo de endereçamento térmico (cortar o feixe) e esperar (alguns milisegundos tipicamente) a termalização do cristal líquido.

Por outro lado, a medida que nosso projeto se desenvolvia, e buscávamos materiais e condições alternativas, percebemos, com clareza cada vez maior, a absoluta necessidade de estudar a fundo os efeitos termo-crômicos permanentes que ocorrem em filmes finos metálicos, gerados pelo aquecimento da amostra com pulsos laser de curta duração e grande intensidade. Em particular, queríamos avaliar a importância de escolher adequadamente a velocidade de deslocamento da amostra e compreender melhor a influência dos parâmetros de controle das reações de termo-óxidação na superfície do metal, inclusive o efeito das taxas de oxidação. Diante deste quadro, resolvemos

enfrentar este problema na sua formulação mais completa, qual seja, estudar o aquecimento a laser de amostras metálicas, levando-se em conta a formação simultânea de filmes finos, ou camadas finas, de óxidos metálicos, na sua superfície.

Em linhas gerais, nosso trabalho, neste campo, reviu as bases físicas dos efeitos cromáticos em filmes finos de óxidos, tornando assim possível buscar uma interpretação consistente para os mesmos. Como já dissemos acima tais filmes são produzidos quando o pulso de laser ativa reações termo-químicas na superfície de um filme metálico exposto a uma atmosfera oxidante. Sob condições adequadas poderá ocorrer uma reação de oxidação, por exemplo, em presença do ar. Formar-se-ão, então, camadas finas (tipicamente algumas centenas de Angstroms) na zona de interação laser-superfície do filme. A formação destas camadas favorece a estabilização química da área irradiada. Do ponto de vista tecnológico, as reações termoquímicas induzidas a laser sobre a superfície de determinados materiais, são de enorme importância visto que podem, efetivamente, registrar imagens e/ou criar relevos foto-litográficos. Buscando maiores detalhes, procedemos um estudo sobre o processamento químico, induzido a laser, da superfície de um filme de titânio, sobre um substrato de vidro, em presença do ar, incluindo-se os efeitos de termo-oxidação simultânea da superfície do metal. Os resultados são relatados no Capítulo 5 desta Tese. Nosso interesse, em particular, era examinar os efeitos, sobre aquele processo, da existência de uma distribuição de temperaturas na região da superfície atingida pelo feixe laser. Interessava-nos, em particular estudar sua influência tanto sobre a estequiometria dos óxidos possíveis de serem formados, como sobre a espessura das camadas correspondentes, tendo em vista uma possível exploração das características termocrômicas reveladas por certos tipos de óxidos de Ti. Procedemos estudos experimentais concomitantes aos estudos teóricos. Eles nos levaram a formular e testar um modelo computacional para a distribuição da temperaturas $T(x, y, z, t)$ e

para a espessura $l(t)$ do óxido formado durante o processamento a laser. Este modelo envolve todos os parâmetros experimentais possíveis tais como, a intensidade do laser, a frequência de repetição e a duração do pulso, a velocidade de deslocamento e as propriedades físicas e químicas da amostra. O modelo foi traduzido matematicamente num sistema de equações diferenciais acopladas cuja solução numérica, por diferenças finitas, foi codificada em linguagem Fortran. As curvas $T(x, y, z, t)$ resultantes e, o valor calculado para a espessura máxima das camadas dos óxidos formados, bem como seus respectivos mapeamentos tridimensionais foram computados, revelando uma excelente concordância com nossos valores experimentais.

Em resumo, nosso trabalho de Tese aborda, pela sua base, um problema bastante complexo, qual seja aquele de dar uma resposta física adequada a questões de enorme interesse científico e tecnológico, a saber:

(a) como, e sob que condições, pode-se explorar criativamente efeitos cromáticos (mono e policromáticos) associados a termo-sensibilidade exibida por certos materiais (com transições cromáticas permanentes ou evanescentes)?

(b) em particular, como e sob que condições é possivel explorar o endereçamento térmico de um alvo metálico, com um feixe laser de intensidade modulada, o movimento XY do alvo sendo programável, e ambos (intensidade do laser e posicionamento do alvo) sendo controladas por computador, para aproveitar tecnologicamente os efeitos cromáticos associados a formação de camadas (filmes) finas de óxidos em superfícies metálicas por reações termo-ativadas?

Nossas respostas afirmativas a estas questões revelou, em detalhes, as condiçoẽs

necessárias para isso e resultou no projeto, desenvolvimento e teste do que chamamos aqui de **transcritor térmico monocromático a laser de imagens pré-digitalizadas, com controle microcomputarizado**. Resultados obtidos com um protótipo laboratorial serão apresentados. As bases de sua versão policromática são, também, detalhadamente, discutidas.

Capítulo 2

Termo-sensibilização de materiais com lasers

2.1 Considerações gerais

A escritura térmica numa superfície tem, do ponto de vista que nos interessa, um limiar físico importante: nosso tipo de **escritura** é não ablativo isto é, não envolve o regime ordinário da chamada marcação a laser, que deixa um traço indelével resultante da escavação **local** a laser de uma superfície seletivamente atingida. Na verdade, em nosso regime de operações, estaremos sempre muito abaixo desse limiar. Precisaremos assim, de materiais especifícos e de um regime de exposição a intensidades relativamente baixas. Em outras palavras, o registro de imagem que nos interessa tem bases físicas, químicas e físico - químicas diferentes daqueles presentes nos processos ablativos (destrutivos).

Interessa-nos aqui, em particular, que a absorção de radiação leve a um dos seguintes eventos:

a).- Uma reação química direta (foto-induzida) que mude localmente a cor da superfície sem destruí-la (termo-sensibilização a temperaturas baixas e moderadas).

b).- Um processo de intenso aquecimento local que eleve a temperatura acima do limiar termo-químico de uma reação termo-crômica, i.e., que produza mudanças na cor local, sem atingir, no entanto, o limiar para a combustão destrutiva.

Em parte, nosso trabalho aborda a questão do **endereçamento térmico a laser** de materiais termo-sensíveis. O objetivo é compreender melhor as bases físicas, químicas e físico-químicas da formação de imagens mono ou policromáticas evanescentes (apagáveis ou reversíveis) ou permanentes (irreversíveis). Assim, estudaremos alguns dos muitos materiais orgânicos e metálicos que quando aquecidos mudam de cor, reversível ou irreversívelmente, quando a fonte de calor é a radiação laser. Eles são designados, genericamente, como materiais termocrômicos e são de grande importância em várias aplicações de interesse prático: acessórios para medição de temperatura, fabricação de filtros de luz altamente sensíveis à temperatura, sistema de formação de imagens, dispositivos para armazenamento de energia, dentre outros. Os trabalhos relacionados ao estudo desses materiais tem sido cuidadosos e profundos, buscando compreender a natureza dos fenômenos que levam a alterações na sua cor [1]. De nossa parte, por exemplo, estudaremos a oxidação de filmes finos metálicos, de suma importância no processamento de imagens multicoloridas a laser, ou reações mais simples, envolvendo outros tipos de materiais muito mais sensíveis à termo-transcrição e gerando nuances de cinza, entre o branco e o preto.

O ponto de partida da análise de um processamento induzido a laser é a absorção da energia eletromagnética pelo material, podendo envolver a excitação eletrônica para estados óticamente instáveis. Neste ponto, vários processos podem ocorrer. Por exemplo, transições para níveis próximos ao limiar de dissociação podem levar a um processo de dissociação quase instantâneo (processo direto). Em outras palavras, um fóton com energia suficiente (U.V) provoca a dissociação molecular e enseja a ocorrência da reação química. Por outro lado, se as radiações com que estivermos lidando são de baixas energias (I.V. por exemplo), a absorção de um fóton não é capaz de quebrar a ligação química. Neste caso, esta energia é absorvida pelos modos vibracionais da molécula. O resultado é o aquecimento da rede (processo indireto), no caso de sólidos cristalinos.

O livre caminho médio dos elétrons é geralmente muito menor que as dimensões da amostra, e, assim, o aquecimento a laser pode ser visto como estando localizado nas imediações da superfície irradiada. Uma análise detalhada das soluções da equação de difusão de calor revela a presença de fortes gradientes de temperatura na região irradiada do sólido. A energia absorvida no volume irradiado da amostra serve para aquecê-lo, mas devido aos processos de condução e convecção, aquece também a região em torno dela. Portanto, uma avaliação precisa da energia efetivamente utilizada para processar a amostra, requer cálculos cuidadosos para se obter o perfil temporal e espacial corretos da temperatura local. A partir daí pode-se avaliar a evolução das taxas das reações químicas envolvidas ou de outros fenômenos que ocorram simultaneamente, como consequência dos processos termoquímicos ativados pelo laser.

As características específicas dos processos nos sistemas termoquímicos durante irradiação com um feixe de laser devem-se a uma combinação de diferentes fatores, tais

como:

1) presença de regimes não-isotérmicos (espacial e temporalmente)

2) influência de taxas de reação não constantes(exibem, na verdade, forte dependência com a temperatura, do tipo Arrhenius).

3) formação de estados fora do equilíbrio macroscópico, quando as variações de temperatura se tornam mais rápidas que o processo de relaxação química, gerando assim novos graus de liberdade tanto no sistema químico e como no sistema térmico.

4) as caraterísticas da absorção ótica da amostra, responsável pela transformação foto-térmica, podem mudar, também, no transcurso de um processo pois acoplado aos efeitos de interferência ótica, isso pode produzir significativas oscilações na temperatura.

5)presença de novos regimes de reação, devido às escalas de energia e de tempo envolvidas.

6) possibilidade de modificações dos parâmetros termodinâmicos(como a energia de migração de defeitos) por excitação dos componentes da reação.

Estes fatores são relevantes para os vários regimes de irradiação a laser; o ítem 4 é em particular bem mais relevante para o caso de exposições com pulsos curtos de irradiação.

Assumindo válidas as condições que garantem o uso de um modelo unidimensio-

nal, a evolução de um tal sistema é descrito por:

$$\partial T/\partial t = L(z,c,t) + Q(z,c,t) - D_1 \partial^2 T/\partial z^2 - P(c,t,T) \tag{2.1}$$

$$\partial c(z,c,t,T)/\partial t = W(z,c,t,T) \tag{2.2}$$

$$\partial L/\partial t = G(z,c,t,T) \tag{2.3}$$

Estas equações descrevem a evolução temporal acoplada da temperatura (T), fração de matéria reativa (c) e energia captada por absorção ótica (L). Nestas expressões L e Q são energias específicas fornecidas pelo laser e liberadas pela reação química, respectivamente. A coordenada z está na direção perpendicular à superfície. D_1 é um coeficiente de difusão térmica, P descreve as perdas térmicas, W depende do tipo da taxa de reação (linear, parabólica, logarítmica, etc.); G depende de c devido à absorção óptica e efeitos de interferência.

A formulação anterior é de grande ajuda na classificação dos vários tipos de reações, e na identificação das condições sob as quais alguns parâmetros se tornam 'ingredientes chaves' para a reação [2].

No capítulo 5 voltaremos abordá-la, em conexão com um dos temas desta Tese, a saber, o processo de oxidação de filmes finos metálicos sob a ação de radiação laser de alta potência que, é um exemplo típico de um sistema envolvendo processos termoquímicos, a o qual nos referimos acima.

A radiação de um pulso de laser de potência adequada pode causar ativação de reações termoquímicas na superfície de um filme fino metálico, suportado. Em particular, poderá ocorrer uma reação de oxidação se a amostra estiver exposta a uma atmosfera rica em oxigênio. Neste caso, forma-se uma camada fina na zona de interação laser superfície metálica. Esta camada favorece a estabilização química local e, se for suficientemente grossa, pode permitir que se obtenha gravação seletiva nas zonas do filme irradiadas pelo laser. As reações químicas resultantes deste processo são irreversíveis, gerando uma gravação fina e permanente no material.

Experimentos que realizamos (vide cap. 5), indicam que filmes de óxidos de Ti, formam-se sobre o filme metálico através de reações foto-termo-químicas induzidas a laser. Aparentemente em diferentes estados de oxidação, os vários óxidos TiO, TiO_2, Ti_2O_3 e Ti_3O_5 cuja síntese parece ocorrer na região irradiada, têm energias de ativação suficientemente diferenciadas[3]; no estado natural, eles apresentam colorações amarelo ouro, marron escuro, violeta e azul (cfe. Tab.2.1).

De um modo geral, o processo da oxidação de metais assistida a laser, revela as seguintes características :

1. nem todas as predições estequiométricas, fornecidas pelos diagramas de fase do sistema metal oxigênio, são identificadas no processo de oxidação a laser. Além disso, no mesmo intervalo de temperatura, os óxidos formados podem ser diferentes dos obtidos sob as condições de aquecimento gradual isotérmico.
2. as taxas de oxidação e as estruturas podem variar com a energia do fóton.

Os mecanismos internos envolvidos no processo de crescimento (assistido

a laser) de um filme fino de óxido na superfície metálica não são bem conhecidos, mas são reconhecidamente complexos. Na abordagem que segue, faremos uma pequena descrição de alguns dos principais mecanismos operativos isolados, sabendo-se, no entanto, que o processo final resulta, certamente, de uma superposição, provavelmente interativa, destes mecanismos elementares. Não obstante, as diversas causas determinantes do efeito final no processamento a laser de uma superfície parecem suprir-se, todas, a julgar pelas evidências experimentais diretas ou indiretas, de uma fonte comum de energia, a saber, a energia térmica fornecida pelo laser. De fato, tudo indica que o papel principal do feixe laser no processo é o suprimento localizado de energia térmica disparando, assim, os vários estágios de formação do filme.

Na investigação sistemática dos efeitos produzidos pelo laser num processo como aquele acima descrito convém consideramos duas etapas:

1) análise preliminar dos efeitos térmicos diretos e indiretos causados pela radiação laser;

2) determinação da taxa de oxidação onde estes efeitos ocorrem.

Os vários mecanismos envolvidos na reação de metais com oxigênio estão representados esquematicamente, nas Figs 2.1 e 2.2. Ali, através de um diagrama, apresentamos tanto os estágios envolvidos na formação de filmes finos e microestruturas em superfícies processadas pela radiação laser, como uma representação esquemática dos mecanismos de deposição. Estes mecanismos compreendem: transporte na fase gasosa, decomposição do oxigênio no gás ou na região intermediária gás-sólido, adsorção (física e química) e deposição, difusão de várias espécies no óxido, formação de granulados,

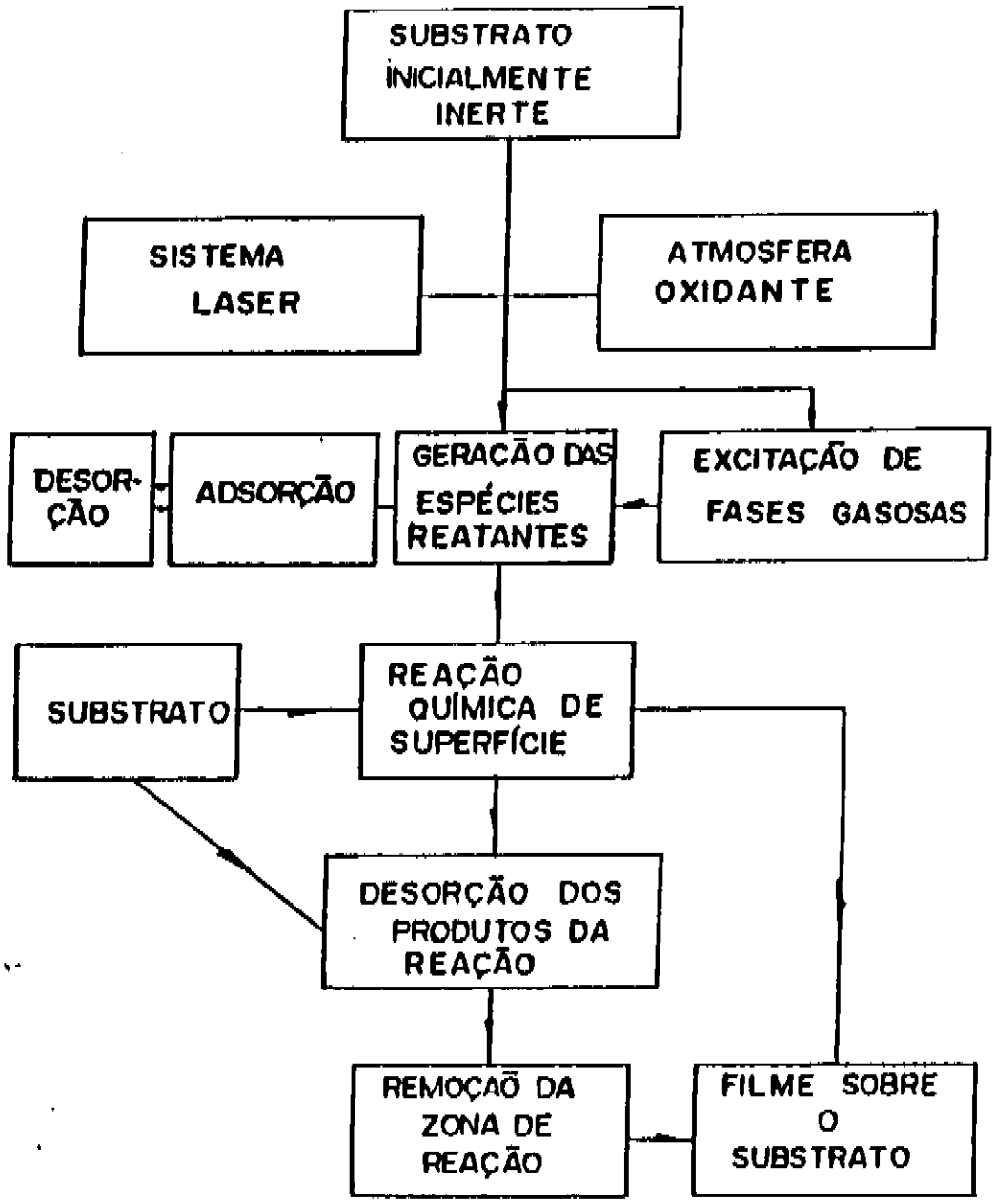


Figura 2.1: *Rotas Típicas na Formação de Filmes Finos de Óxidos, sobre Substratos Metálicos, por Ação de Irradiação Laser.*

A	B	C	D	E
1264 K	1247 K	TiO_2	Marrom escuro	Marrom escuro, cinza-negro
1264 K	1247 K	TiO	Amarelo ouro	Amarelo ouro
473 K	454 K	Ti_2O_3	Violeta	Violeta
450 K	429 K	Ti_3O_5	Azul	Azul

Tabela 2.1: *Comparação entre as temperaturas de síntese em forno e de síntese assistida a laser e entre as colorações observadas nos filmes finos assim produzidos e nos óxidos naturais. A = Valores experimentais da temperatura de síntese (em forno); B = Temperatura atingida na região de reação (foco do laser) (calculada nas condições deste trabalho); C = Possível atribuição do estado de oxidação do Ti no filme formado (este trabalho); D = Coloração observada no filme(este trabalho); E = Coloração típica do óxido livre (ref.5 do cap.5).*

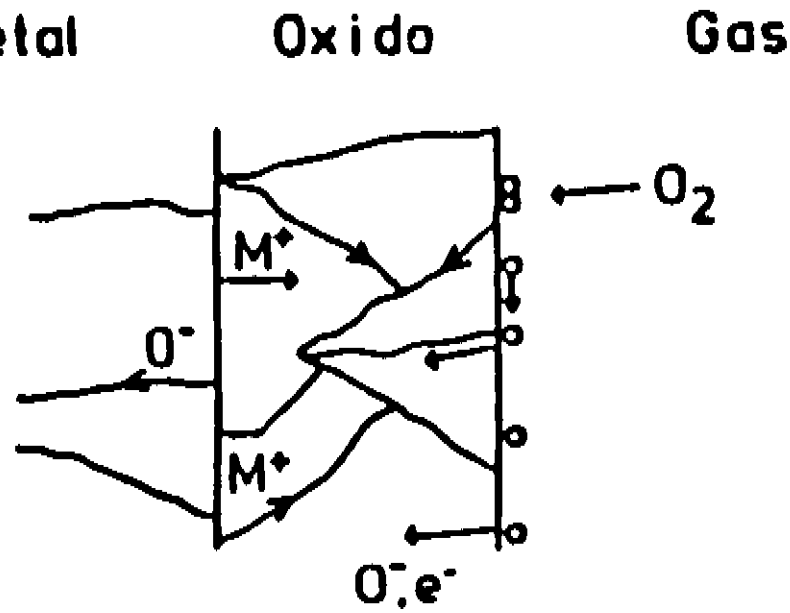


Figura 2.2: *Possíveis mecanismos envolvidos na reação de metais com oxigênio. As correntes iônicas e eletrônicas representam respetivamente as correntes de carga.*

reações químicas específicas, nucleação de óxidos, crescimento de cristais de óxido, decomposição de alguns óxidos(s), formação de fraturas e outros efeitos [4]-[5]. A seguir consideramos em maior detalhe os mecanismos de adsorção e desorção que ocorrem na superfície irradiadas com o laser e que são de suma importância.

As características físicas ou químicas da superfície de um sólido exposto a uma atmosfera gasosa influenciam fortemente o processo de indução ou ativação de reações químicas (gás/sólido), que levam a formação de novas composições materiais na superfície. Estes mecanismos superficiais são mais complexos, comparados com os que ocorrem no volume do sólido. Quando um átomo ou molécula interage por adsorção, com uma superfície limpa, ocorre uma perturbação na estrutura eletrônica da região superficial atingida. Isso que pode mudar significativamente a estrutura subjacente do material original, determinando, por exemplo uma quebra da rede atômica. Se a molécula adsorvida permanece relativamente inerte, tal que a atração interatômica é muito fraca, temos a situação descrita como fisisorção. Se, ao contrário, o material é

reativo forma-se uma ligação química e tem-se o que se designa por químissorção. Ambos tipos de adsorção induzem uma mudança no potencial eletrostático na superfície, porém só a quimissorção influência os níveis de valência do hóspede. Na verdade, a criação de um novo conjunto de níveis de energia eletrônicos na superfície leva à possibilidade de adsorção de moléculas complexas. Como na quimissorção, em particular, ocorrem reações químicas com ligações moleculares muito fortes, espera-se a formação de uma monocamada. Já no caso da fisisorção, estão envolvidas forças de van der Waals que, embora significativamente mais fracas permitem que as ligações se estendam de uma monocamada a outra, gerando, assim, uma estrutura de camadas múltiplas.

A adsorção de moléculas na superfície do sólido é influenciada por uma ampla variedade de parâmetros físicos, tais como ; a pressão, a temperatura, o fluxo do gás, etc. Tais processos podem ser significativamente ativados pela presença da radiação laser. O fato é que a interação da radiação laser com a superfície de um sólido, pode também ativar processos de desorção, ou seja quebram as ligações das moléculas superficiais, criando-se assim novas ligações (novas impurezas superficiais). A desorção a laser pode ter origem nas mudanças térmicas no sólido capazes de provocar por via vibracional(rede) a liberação de moléculas da superfície. O papel do laser é pois induzir termicamente e/ou acelerar o processo de adsorção (desorção), modificando as propriedades físicas e químicas do sistema formado entre o gás e a superfície. Um delicado equilíbrio quimiodinâmico local se establece, com a reação termodinamicamente deslocada no sentido da adsorção, o que leva à efetiva criação do filme de óxido na superfície metálica. Estes efeitos são dependentes de vários parâmetros entre eles raio do feixe r_0 e intensidade do laser (I_0), a densidade do gás (ρ_g), a distribuição geométrica das moléculas excitadas pelo laser que incidem na superfície do material, etc...

Para baixas intensidades de radiação a velocidade da reação fica limitada pelas taxas de absorção, desorção, ou reações químicas na superfície da amostra. Para altas intensidades de irradiação, as moléculas absorvidas são rapidamente transformadas em outras estruturas e antes que qualquer reação ocorra, mais reagentes podem difundir-se dentro da área local irradiada pelo laser. Nestes processsos é comum a ocorrencia de nucleações na fase gasosa, que produzem quantidades grandes de impurezas indesejáveis [6].

É interessante abordar agora, ainda que em linhas gerais, a natureza específica dos efeitos que, sinergicamente, contribuem para a criação do filme. Reconhecemos, no processo, efeitos de natureza térmica, efeitos ligados a excitação eletrônica e efeitos que designaremos como retro-alimentativos. Os efeitos eletrônicos são importantes, nesse contexto, somente quando se consideram fótons de alta energia ($> 2{,}3$ eV). Nas condições que nos interessam neste trabalho, os fótons tem energias ≤ 1 eV. Por isso, no que segue, abordamos apenas os efeitos térmicos e os efeitos retro-alimentativos.

2.1.1 Efeitos Térmicos

Os efeitos térmicos estão associados ao fato de que, quando irradiamos a superfície de um sólido, formam-se grandes gradientes de temperatura na zona onde se focaliza a radiação. Isto produz grandes alterações do sistema, induzindo a oxidação e modificando as características de difusão do sistema, podendo favorecer o processo de difusão atômica. Neste caso é necessario incluir na expressão para o fluxo difusivo, um termo chamado termo de Soret, dado por :

$$\mathcal{J} = -\mathcal{D}\left(\nabla n - \frac{nE_0}{kT}\frac{\nabla T}{T}\right) \tag{2.4}$$

onde n é a concentração atômica correspondente; $\mathcal{D}$ é o coeficiente de difusão; E_0 é calor de oxidação(em kcal $mole^{-1}$) [8] - [10].

Como dissemos, este termo pode modificar significativamente o fluxo de difusão atômica e tem sido citado como uma possível causa do aumento da taxa de oxidação, assistida a laser em metais.

Os gradientes de temperatura são também responsáveis pela presença de fortes tensões térmicas devidas às alterações térmicas locais nos coeficientes de dilatação que, eventualmente, levam a níveis de tensões superfíciais intoleráveis resultando em rachaduras, com ou sem expulsão de microplaquetas de filme de óxido. Nossa observação experimental confirma a presença destes efeitos (vide figuras no Cap.5).

2.1.2 Efeitos de "retro-alimentação"

Numa oxidação assistida à laser é possível que, dependendo das características próprias da(s) reação(ções) de oxidação envolvidas, certas propriedades físicas do filme de oxido, tais como absorção ótica e índice de refração, exibam uma variação contínua a medida que o filme cresce. Isto implica que a densidade de energia absorvida varie com o avanço da reação. Em particular, no caso de óxidos transparentes e substratos metálicos (opaco à luz do laser) há clara evidência experimental da presença de efeitos de

interferência. Tantos estes efeitos como aqueles ligados a auto-regulação ou modulação térmica do crescimento, com uma temperatura de Arrhenius característica, indicam a presença de um 'efeito retro-alimentativo' no processo de oxidação assistida a laser [13].

Esta retro-alimentação pode ir na direção de acelerar ou desacelerar o processo de crescimento do filme. Senão vejamos : quando radiação coerente assiste uma reação (área já atingida), três situações podem ocorrer. Se a radiação for absorvida pelo produto da reação final com mais eficiência que pelo próprio material, a reação será acelerada pelo aquecimento extra e teremos então uma 'retro-alimentação positiva'. Isto ocorre quando a concentração dos produtos, a taxa de absorção e a temperatura aumentam, resultando na auto-aceleração da taxa de reação. Caso contrário, i.e. quando a radiação for absorvida mais eficientemente pelo substrato, ocorrerá uma 'retro-alimentação negativa' e o processo de oxidação tende a se estabilizar. Uma terceira situação é observada quando os efeitos de interferência dão margem a que a taxa de absorção de energia flutue com o produto da oxidação: a reação se auto-acelera num período curto de tempo, no período seguinte baixa a velocidade da reação, reacelera novamente, e assim sucessiva e periodicamente. Resulta, assim, uma oscilação das taxas da reação.

Fenômenos 'retro-alimentação'já foram observados durante a oxidação a laser do Cu[14] e do V [15]. Os efeitos de interferência também tem sido usados para acompanhar de perto a dinâmica da oxidação para vários materiais processados a laser e voltaremos a considerá-los no Cap. 5.

2.2 Processos térmicos reversíveis e irreversíveis em materiais orgânicos

Pelo grande interesse que despertam, seja do ponto de vista de ciência básica, seja pelo seu valor tecnológico, os polímeros tem sido alvo de grande interesse nos estudos de processamentos a laser de materiais. No que segue serão objeto de nossa consideração explícita.

Na irradiação de certos polímeros com lasers com frequências tais a energia do fóton é menor que as energias de ligação na molécula do polímero, ($h\nu \leq 3.6$ eV ou $\lambda \geq 340$ nm para o caso do polimetilmetacrilato), um fóton é incapaz de forçar a molécula de sofrer uma transição eletrônica que resulte numa quebra de ligação. É mais plausível que a energia do fóton excite vibrações da molécula (i.e. degrada-se térmicamente). Os modos de vibração podem ser excitados direta ou indiretamente. Na ablação do material, por exemplo, tem-se uma evaporação ao invés de uma explosão volumétrica do sólido. Na evaporação (ou desorção térmica no sólido) vários quanta de energia do laser são necessários para promover a desorção (quebra de ligações com vizinhos). Durante o tempo em que a energia é acumulada nesta região, outras regiões próximas (vizinhas) da amostra são também excitadas vibracionalmente, e possivelmente fundidas [16], alimentando o processo. Na verdade, em processos, como o acima descrito, decorrentes da irradiação do sólido, ativam-se, em princípio, todos os mecanismos operativos na interface entre o gás/superfície, mencionados anteriormente.

É claro que, sob condições adequadas, o processo inverso, i.e. a formação de polímeros pode ser ativado fotoquimicamente. De fato, no caso da polimerização a

irradiação pode levar à formação de radicais livres ($\mathcal{R}$) via irradiação de monômeros ($\mathcal{M}$) através de um processo como:

$$\mathcal{M} + \nu h \Rightarrow \mathcal{M}^{\star} \Rightarrow \mathcal{M}_1 + \mathcal{R} \tag{2.5}$$

Os monômeros excitados $\mathcal{M}^{\star}$, produzem radicais $\mathcal{R}$ capazes de capturar um novo monômero (polimerização). A taxa de iniciação do monômero é $R_i = 2\phi I_a$ onde ϕ é o número de elos envolvidos no polímero, I_a é a intensidade de luz absorvida dada como $I_a = I_0(1 - e^{-\epsilon[M]w})$ onde ϵ é coeficiente de extinção do monômero e [M] a concentração. A taxa de formação (polimerização)é

$$R_p = k_p[M](\phi I_a/k_t)^{1/2} \tag{2.6}$$

onde k_p e k_t são constantes de propagação e terminação durante a reação e w é a espessura onde ocorre a reação [17]-[18]. Para intensidades baixas de laser (temperaturas entre $50^0 a 70^0\ C$) muitos polímeros são formados. Já para altas intensidades de radiação (temperaturas entre acima de $500^0\ C$) pode ocorrer a degradação do polímero. Isso pode acontecer pela exposição do material acima de uma temperatura particular. A degradação se inicia com deformações estruturais do polímero. À altas temperaturas um polímero se degrada aceleradamente quando exposto a uma atmosfera oxidante. Há reações químicas associadas que dão origem a policarbonatos, formam carbonilas (agrupamento = CO) e carboxilas (agrupamento dos ácidos orgânicos -COOH).

Vejamos algums exemplos de polímeros que apresentam irreversibilidade e reversibilidade ao serem sensibilizados termicamente.

O polímero polimetilmetacrilato (PMMA) tem estrutura de monômeros unitários (com energias coesivas da ordem de $\sim 3.6eV$). Quando irradiado absorve uma certa fração energia da radiação laser e a energia cinética das moléculas aumenta. Elas interam fortemente, por colisões, com moléculas vizinhas (ou próximas) à superfície, produzindo fortes alterações na estrutura da rede do material, dando origem a degradações que aumentam até a fusão do material. Na Fig. 2.3 apresentamos um esquema sequencial deste processo degradativo térmico induzido a laser.

O papel(trama de fibras celulosicas de vegetais) é um outro exemplo de material orgânico que apresenta essa irreversibilidade. Ele tem por base a celulose que, em geral, tem uma composição de 44,4% de carbono, 6,2% de hidrogênio e 49,3% de oxigênio com fórmula geral $C_6H_{10}O_5$. Na presença da radiação infravermelha a fibra de papel se degrada facilmente em presença de oxigênio no ar, produzindo reações químicas e gerando novos compostos contendo as carbonilas e carboxilas [19]. As concentrações destes compostos podem ser controlada pela intensidade do feixe incidente e pela velocidade de translação da amostra. As diferentes composições químicas e concentrações dão origem as tonalidades que surgem na sensibilização térmica do papel, indo do branco até o preto, passando pelas várias gradações de cinza (marron).

A familia dos tiofenos é também termo-sensível e, dependendo do composto específico, pode apresentar ou não irreversibilidade com a temperatura, (poli3-hexiltiofeno ou P3HT é um deles). São hidrocarbonetos com estrutura hexagonal e fórmula geral C_nH_{2n+1} $(n > 2)$. Constituem um exemplo de uma estrutura molecular plana que estão

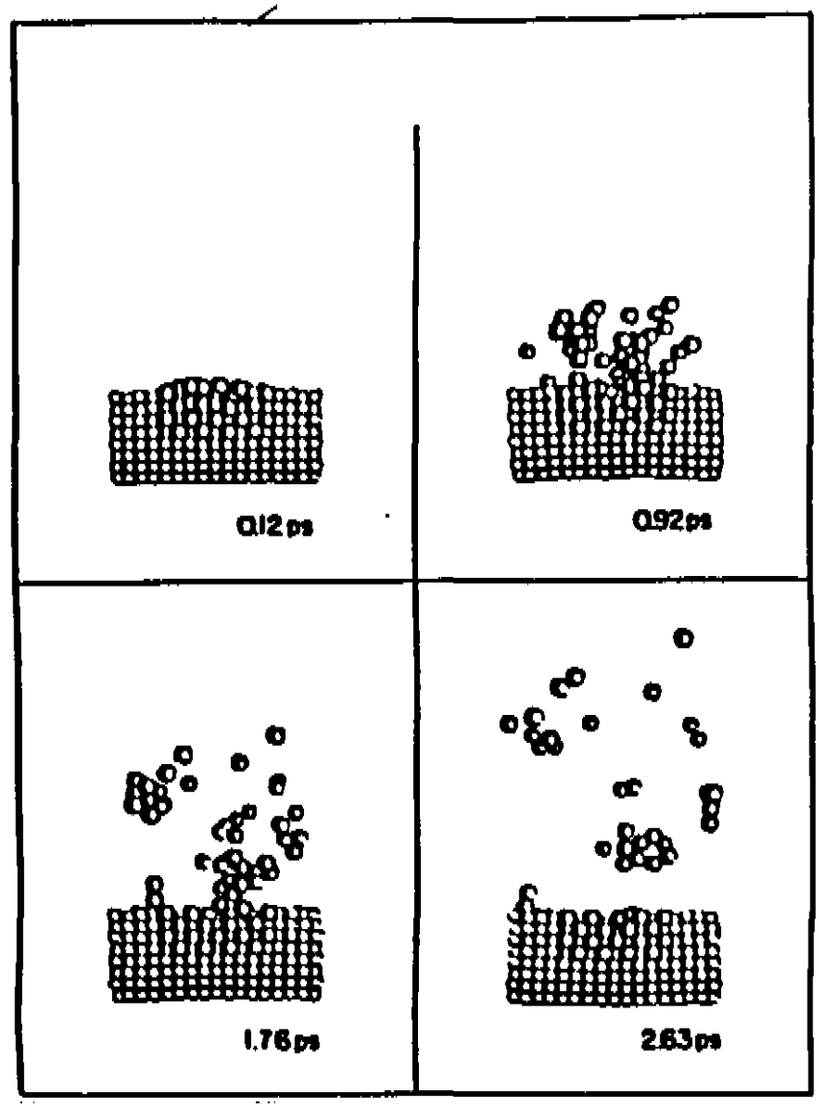


Figura 2.3: *Modelização térmica de um processo de desorção num sólido (evaporação) cristalino irradiado com um laser com* $h\nu < \phi$ *= energia de coesão. A sequência temporal parte de uma situação inicial em que a região central do sólido já absorveu a energia do feixe e está, pois, vibracionalmente excitada, mas ainda não ocorreu a dissociação da estrutura em monomeros (Cfe. ref. 2-16)*

ligadas entre si, formando assim cadeias de elos de três em três, com comprimentos bem definidos. Quando uma estrutura deste tipo é exposta a uma fonte de calor ela sofre

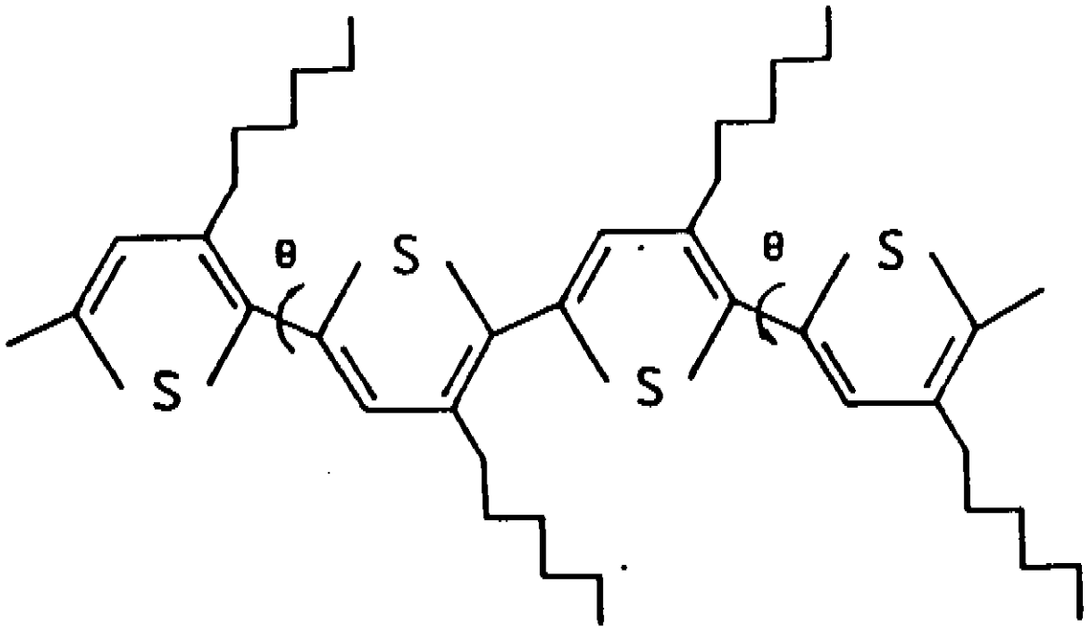


Figura 2.4: *Estrutura dos polímeros Tiofenos, mostrando os ângulos de Torção da Estrutura.*

deformações rotacionais nas cadeias, fazendo com que cada elo apresente uma rotação em sentidos independentes, deformando desta forma as ligações. O valor médio destes comprimentos está associado ao ângulo de rotação e a temperatura externa. As variações do comprimento $\mathcal{L}(T)$ das ligações mudam as caracteríticas de absorção ótica e assim, ocorrem variações da cor do material. Por exemplo, filmes finos de P3HT tem cor verde violeta à de temperatura de 20^0 C, e cor verde-laranja a 190^0 C. Na ausência da fonte térmica, a deformação dos elos desaparece e a estrutura volta a seu estado original [20].

Já os chamados materiais termoplásticos (a maior parte plásticos como polietileno, polipropileno, polivinicloreto) não apresentam reversibilidade na sensibilização térmica, devido a uma alta degradação nas suas ligações. Em geral, formam novas estruturas, como por exemplo, policarbonatos.

Finalmente, gostariamos de mencionar os cristais líquidos colestéricos, como um exemplo material reversível de grande potencial tecnológico. A irradiação com um feixe de laser causa mudanças nas propriedades óticas num cristal líquido colestérico. As moléculas deste material tem configuração plana. Na sucessão de planos há pequenas mudanças de orientação das moléculas de um plano para outro, dando como resultado uma estrutura em disposição helicoidal tendo em comum a distância característica ("passo") entre planos com a mesma orientação (ver figura 2.5). O comprimento do passo ($\mathcal{P}$) determina os comprimentos de onda refletidos ($\lambda \propto \mathcal{P}$) pela amostra, e depende da temperatura ($\mathcal{P} \propto 1/T$), observando-se a diversificação de comprimentos de onda (cores) do cristal líquido. Quando o cristal líquido deixa de ser irradiado este volta a seu estado de polarização normal, obtendo-se, assim um processo reversível (estado inicial)[21].

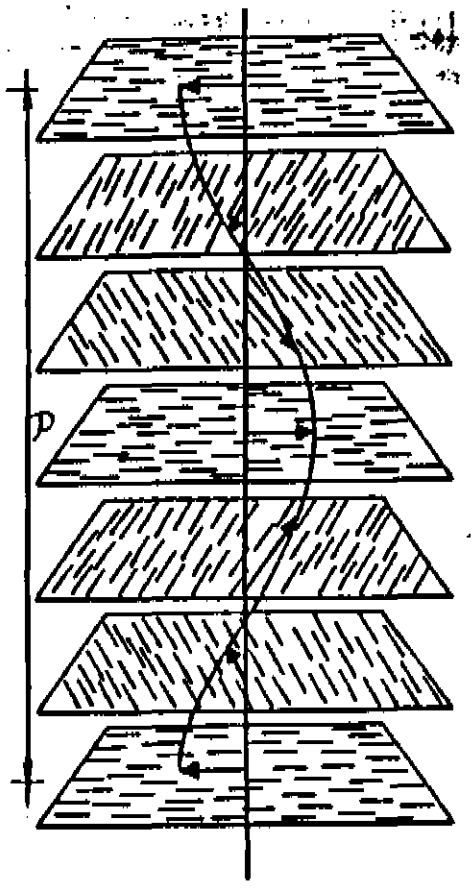


Figura 2.5: *Cristal líquido Colestérico, Representação da Estrutura Helicoidal*

Este material pode variar sua faixa operacional de sensibilidade térmica pela variação do pitch ou passo, mudando-se a porcentagem de impurezas agregadas. Por

exemplo, o colestérico carbonato de oleila /acetato, na proporção 80 : 20, é sensível a variaçẽs de temperatura entre 2 e 4^0 C.

Na verdade, de um modo geral, os Colestéricos tem esta extraordinária capacidade de mudar de cor, de um extremo ao outro do espectro visível, para uma variação ΔT da temperatura de uns poucos graus ($\Delta T = 10$ a 20^0 para a grande maioria, havendo exemplos de ΔT entre 2 a 4 graus).

2.3 O uso de feixes lasers (c.w. e pulsados): características e vantagens

Para bem aproveitar os lasers como fonte térmica para o processamento de materiais é necessário conhecer as propriedades básicas destes dispositivos. Talvez a mais surpreendente propriedade de um feixe laser seja sua incrível direcionalidade e sua alta coerência, exibindo pequenos ângulos de divergência. Como consequência, grandes quantidades de energia podem ser facilmente manipuladas e direcionadas a qualquer localização. Além disso, pode propagar-se a grandes distâncias de sua fonte, com mínimas perdas de energia do feixe laser. Como decorrência, o feixe laser apresenta a notável capacidade de poder ser focalizado em pequenas regiões (diâmetros da ordem de micras ou menores). No tipo de processamento de materiais que nos interessa neste trabalho, esta propriedade favorece a resolução espacial de relevos e ativações termoquímicas localizadas, fundamentais na transcrição térmica de imagens. Uma consequência vantajosa do uso de lasers neste processo é a flexibilidade que oferece de se obter, pela manipulação controlada de focalização e potência de saída, uma modulação extremamente

sensível do fluxo de fótons que pode ser levado à pequenas regiões pré-determinadas, ou seja, a possibilidade de se atingir um nível de endereçamento térmico com altíssima resolução, associado a uma deposição controlada de energia térmica e consequentemente uma ativação controlada e localizada do processo termoquímico sensibilizante.

As vantagens de técnicas de controle eletrônico digital, junto com a manipulação relativamente fácil dos feixes laser, viabilizam algumas aplicações nobres do nosso dispositivo, entre elas a escritura a laser. Em particular, com um controle simultâneo da velocidade de varredura, do direcionamento e da intensidade do laser (ou através de um sistema automático de microposicionamento X,Y), pode-se chegar a escritura controlada e registrá-la através da deposição localizada ou crescimento de um filme, gravação, ou ablação ou qualquer outro método desejado. Esta é a base dos métodos para gravação de uma estrutura micrográfica, usada na micromecânica ou no manufaturamento microeletrônico. Os processos a laser são cada vez mais úteis e têm aumentado continuamente sua potencialidade na área de processamento de materiais a laser.

A natureza monocromática do feixe de luz pode ser totalmente explorada com o uso de uma cavidade ressonante e de um meio que sustente emissão estimulada e permita um alto grau de seletividade da frequência do feixe laser. Alguns lasers podem ser sintonizados em uma ampla faixa de comprimentos de onda (desde o visível até U.V). Com este recurso (escolha de comprimento de onda), uma variedade de mecanismos físicos e químicos são ativados para produzir muitas classes de fenômenos(reativos por exemplo) para o processamento de imagens litógraficas em filmes finos e outros usos. Hoje é possível encontrar na literatura informações sobre uma enorme variedade de lasers pulsados com pulsos de curta duração, que chegam a 8×10^{-15}s. A geração de pulsos laser ultra-curtos (nano, pico e sub-pico segundos) o desenvolvimento de tem

sido objeto de muitas pesquisas. Veremos em nosso trabalho, como o uso de pulsos curtos permitiram-nos atingir limiares exatos para a produção de certos efeitos termo-químicos, e assim processar trilhas litográficas coloridas. Os lasers contínuos (C.W.) são mais comumente aplicados em grandes sistemas de processamento, onde tempos de irradiação de frações de segundos, minutos ou mais longos são necessários.

Bibliografia

[1] Ahmed M. Donia, Thermochimica Acta, **217**, 225(1993).

[2] Wautelet M., Appl. Phys., **A 50**, 131(1990).

[3] J.L. Jiménez Pérez, M.B.S.Lima e C.A.S. Lima, Processamento Químico de Materiais com Lasers, V Simpósio Estadual de Lasers e Aplicações. IPEN, 314(1992).

[4] A.T. Fromhold, Jr., Theory of Metal Oxidation (North Holland, Amsterdam 1976).

[5] A. Atkinson, Rev. Mod. Phys., **57**, 437(1985).

[6] D.J. Ehrlich, J.Y. Tsao, SPIE **4959**, 2(1984).

[7] M. Wautelet, P.Quenon, c. Antoniadis, L.D. Laude, Semicond. Sci. Techn., **2**, 453(1987).

[8] I. Urso, Appl. Phys. Lett. **49 (2)**, 109(1986).

[9] I. Urso, Appl. Phys. Lett. **44** , 188(1984).

[10] A. Mesarwi, A. Ignatiev, J.S.Liu, Solid State Commun, **65**, 319(1988).

[11] I.W. Boyd, Laser Processing of Thin Films and Microstructures (Springer, Berlin, Heidelberg 1988)

[12] E.M. Young, W.A. Tiller, Appl. Phys. lett., **50** 80 (1987)

[13] F.V. Bunkin, N.A. Kirichenko, Sov. Phys. Usp. **25**, 665(1982).

[14] L.Baufay, F.a. Houle, R. Wilson, J. Appl. Phys., **61**, 4640(1987).

[15] T. Szorenyi, L. Baufay, M.C. Jolief, F. Hanus, R. Andrew, Appl. Phys. **A 39**, 251(1986).

[16] Barbara J. Garrinson and R. Srinivasan, J. Appl. Phys., **57(8)**, 2909(1985).

[17] Nicholas P. Cheremisinoff, Handbook of Polymer Scince and Technology, **2** (1989).

[18] Mark S.M. Alger, Polymer Science Dictionary (1990).

[19] Handbook of Physies and Chemistry, Chemical Rubber Co. Cincinnati, Ohio.

[20] W.R. Salaneck, O. Inganas, Synthetic Metals, **28**, c451(1989).

[21] S. Chandrasekhar, LIQUID CRIYSTALS, Raman Reseach Institute (1975).

Capítulo 3

Transcritor Térmico a Laser de CO_2 para Imagens Digitais

3.1 Introdução

O plano de trabalho, que detalhamos a seguir, está caracterizado por duas etapas de desenvolvimento:

a) desenho, projeto, construção, testes e caracterização de um laser miniaturizado de CO_2 com características inovadoras específicas;

b) desenho, projeto e construção do protótipo de um dispositivo transcritor a laser explorando, numa primera fase, a termo-modulação computadorizada na transcrição térmica de imagens preto-branco sobre materiais com registro térmico permanente e, numa segunda fase, explorando a modulação a laser do efeito termocrômico na trans-

crição reversível e irreversível de imagens.

A aplicação que se pretende desenvolver constitui uma forma de processamento a laser de materiais com um objetivo específico até aqui não explorado. Do ponto de vista físico o processo básico envolvido na pesquisa é o controle paramétrico do fenômeno da sensibilização térmica (reversível ou irreversível) de certos materiais submetidos a ação de um feixe de laser com modulação de intensidade e deslocamento espacial controlados por computador. Do ponto de vista tecnológico o objetivo perseguido é a criação de um dispositivo com capacidade de produzir 'displays' através da transcrição térmica a laser, permanente ou evanescente, de imagens pré-digitalizadas. O interesse industrial de tal dispositivo é evidente, além da possibilidade concreta de suas aplicações na criação de logotipos, têmpera de canais de TiO_2 em substrato de $LiNbO_3$ para a fabricação de canais de guia de onda e finalmente a criação de pinturas artísticas a laser, formando a cor diretamente no material, especialmente na medida em que consigamos um nível de miniaturização que o torne um dispositivo portátil.

3.2 Descrição Geral

Um transcritor térmico é um instrumento que, como o próprio nome indica, transcreve ou reproduz num material adequado (termosensível) uma imagem, através da inscrição térmica. Isto requer, em princípio:

1. um equipamento que gere a imagem digitalizada e a transfira de forma adequada,

2. um sistema gerenciador, que controla tanto o mecanismo inteligente manipulador de transcrição (servo-mecânico), como a fonte de calor (laser),
3. uma fonte de calor controlável, de alta resolução na escrita,
4. a escolha e rigorosa caracterização física da superfície termosensível.

Nosso projeto consistiu em desenvolver, com recursos inteiramente locais, em toda sua plenitude(concepção, projeto, construção, montagem e teste) um transcritor térmico a laser para imagens digitalizadas, incluindo a fabricação de partes e componentes, entre elas um laser de guia de onda. O trabalho incluiu, também, o desenvolvimento de uma interface analógico-digital de comunicação entre um microcomputador (PC-XT) e uma central controladora de um servo-mecanismo microposicionador bi-dimensional, (com deslocamento através de motores de passo), bem como de uma interface de comando entre o microcomputador e um laser de CO_2. O esquema geral do projeto está representado na figura 3.1. Em linhas gerais, o sistema se compõe de :

1. **Microcomputador**

   Trata-se de um PC-XT da SID-Informática, Mod. 502, que detem o controle global do sistema: acesso privilegiado, acionamento remoto, controle de parâmetros, aquisição e transfêrencia de informação sobre o objeto (imagem) a ser transcrito. O software foi de desenvolvido em Pascal, para controle tanto do microposicionamento da superfície termosensível, como para acionamento do laser.

2. **Central de aquisição de dados**

   Sistema de aquisição (digitalização)e armarzenamento de dados (imagem digitalizada).

3. **Interface de Controle**

Viabiliza a tradução analógico-digital de informações relevantes que irão ser usadas para o acionamento remoto de mecanismos (estrutura de palavra de 8 bits) pela unidade de controle.

4. **Unidade de controle**

Controladora eletrônica que processa a conversão- digital $\rightleftharpoons$ analógica e aciona os mecanismos de atuação do:

a- **Controlador de posição**

Contém os dispositivos servo-mecanizados que movimentam, através de motores de passo, as platinas micrométricas de posicionamento bidimensional (controla sentido de rotação dos motores e executa um número de passos de acordo com um comando). Este controle atua sobre uma mesa microposicionadora de grande precisão.

b-**Controlador do laser**

Permite acionamento-remoto do laser via entrosamento eletrônico com sua fonte de alimentação.

5. **Laser**

O sistema está preparado para trabalhar com :

a- Um laser de guia de onda miniaturizado cw de CO_2 com potência entre 500 mW a 2.1 Watts, que nós construímos, como parte desta Tese,

b- Um laser de CO_2 cw, pulsável (Coherent Radiation Inc., Mod. 42), potência de 30 Watts cw. Em regime pulsado pode oferecer, quando focalizado, intensidades de até (10^4 Watts/cm^2) com pulsos de duração de cerca de 1 ms. Programamos seu controle através de software dedicado(seleciona parâmetros e

conta pulsos)

c- Laser de Nd-YAG Sistema Spectra Physics 3800S, Q-switched (201Hz), mode-locked (potência de microondas 6W, 41MHz) pulsos de 290ns (envelope); energia em 1,2 a 7,2mJ por pulso, potência média de 0,24 a 1,4W; $\lambda = 1.06\mu m$.

6. **Sistema óptico**

O feixe do laser de CO_2 é guiado com um sistema de espelhos metálicos e é focalizado com uma lente de Ge. Assim consegue-se concentrar a radiação em regiões com um diâmetro da ordem de 100 μ m.

3.3 Laser de CO_2 de Guia de Onda

3.3.1 Introdução:

Lasers guia de onda tem despertado o interesse da comunidade científica há mais de 20 anos [4], pela sua grande aplicabilidade em espectroscopia molecular e de sólidos de alta resolução, bem como numa vasta gama de processamento de materiais [5]. A característica fundamental explorada nestes lasers é a possibilidade de operar-se os mesmos em pressões tais que a largura de linha é maior que a separação entre dois modos longitudinais consecutivos oscilantes na cavidade.

Estudos fenomenológicos mostram que a largura de linha relaciona-se com as pressões parciais dos gases constituintes do meio ativo pela relação [6]:

$$\Delta\nu_p = 7,58(\psi_{CO_2} + 0,73\psi_{N_2} + 0,64\psi_{He})P_{torr}(300/T)^{1/2}\,MHz \tag{3.1}$$

sendo a frequência dada em MHz; a pressão em Torr; e a temperatura em Kelvin.

O valor teórico da largura de linha, controlada pela pressão dos gases no tubo do laser, pode ser obtido da equação (3.1). Na tabela abaixo mostramos o valor da largura de linha para diferentes pressões de gás.

$\Delta\nu_p\ MHz$	Pressão Total (Torr)	Mistura
261	50	10 % CO_2 15 % N_2 75 % He
314	60	"
366	70	"
418	80	"
470	90	"
522	100	"

Desta feita pode-se controlar o intervalo de sintonia variando-se a pressão do meio ativo, permitindo obter-se um espectro contínuo em intervalos espectrais da ordem de $1,3\ GHz$ [8], o que per si só justifica todo o esforço empreendido no sentido de otimizar-se tais fontes de radiação [9], as quais além do mais apresentam uma baixa relação custo/ benefício. O projeto de nosso laser incorpora como novidade eletrodos discóides coaxiais de alumínio. O comprimento ativo do tubo é de 18 cm e o laser opera a pressões típicas de 100 $Torr$. (Embora não seja uma característica importante para nossos fins, o laser exibiu larguras de linha maiores que a separação intermodal longitudinal, o que permitiria explorar sintonizabilidade numa extensão de 500 MHz em torno do centro das linhas colisionalmente alargadas.) Correntes de 10 mA são obtidas com tensões de trabalho de 10 KV, fornecendo potências de saída de $2,1\ Watts$, em descargas singularmente estáveis. O laser utiliza espelhos de Au (99 % refletor) e de Ge (89 % refletor). O projeto, a medida que procediamos os ensaios, foi sofrendo vários aprimoramentos técnicos tanto no sentido de melhorar a descarga, como na otimização

da potência de saída. Ao final, nosso projeto constituiu-se, estamos certos, na produção do primeiro laser de guia de onda de CO_2 nacional (100 % nacional), visto que mesmo, os espelhos e as camadas antirefletoras foram feitos no país [7].

No projeto de um sistema laser a gás reconhecemos três etapas fundamentais:

1) Construção da cabeça do laser onde se dá o processo de emissão estimulada da radiação, englobando o tubo de descarga com o meio ativo, a parte mecânica do laser, e seus sistemas de refrigeração e de vácuo.

2) Construção do sistema elétrico, inclusive com o projeto de uma fonte de alta tensão específica.

3) O sistema construção do sistema óptico, incluindo a cavidade ressonante e a óptica de acoplamento externo do feixe.

3.3.2 Cabeça do laser

O sistema consiste dos seguintes componentes mecânicos (ver figura 3.2):

1. Tubo do guia de onda, eletrodos e a estrutura rígida do laser

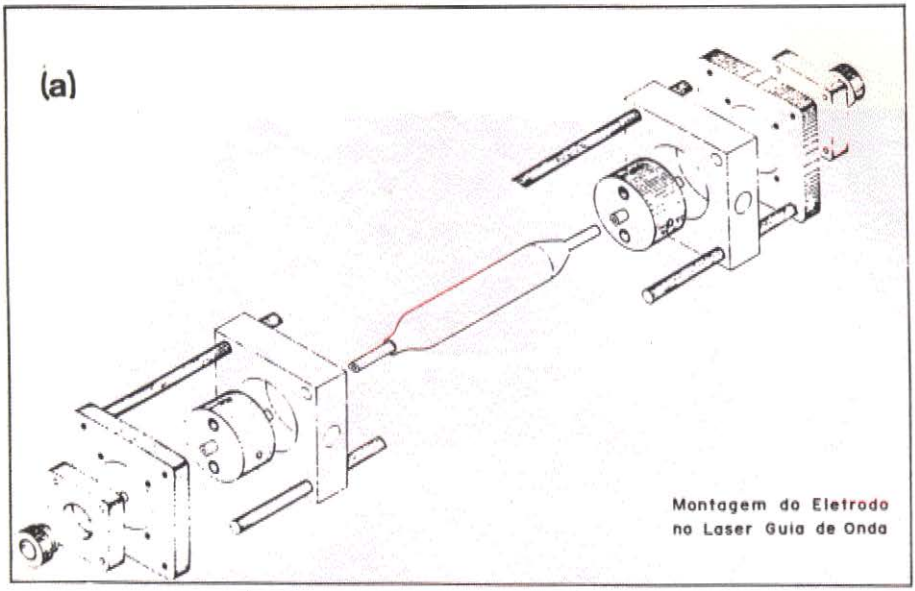
   A cavidade do laser constitui-se de um tubo de quartzo de comprimento $L = 30,6\ cm$ e diâmetro interno de $2,7\ mm$, cortado em três partes. A cavidade é provida de dois eletrodos de alumínio coaxiais, em cuja parte central existe um orifício onde se encaixa o guia de onda. Em suas extremidades são colocadas dois espelhos, sendo um plano de ouro (espelho 100 % refletor) e outro côncavo

de Germânio ;(89 % refletor).

O guia de onda foi feito de quartzo e exibe perdas menores que o guia de pyrex equivalente. Não obstante, há certas vantagens em utilizar-se tubos de pyrex devido ao seu baixo custo e a facilidade em encontrá-los no mercado nacional.

O bombeio do meio ativo é realizado por meio de descarga eletrônica aplicada por dois eletrodos coaxiais de alumínio. Testes experimentais de ensaio mostraram-nos que estes eletrodos produzem uma descarga extremamente uniforme e simétrica, (veja Fig. 3.3) evita a formação de arcos (pontos quentes na descarga), otimizando-se desta forma o processo de transferência de energia dos eletrons para graus internos de liberdade das moléculas. Uma das vantagens de se utilizar tal configuração constitue-se no fato de que os eletrodos podem ser resfriados mediante a circulação de água, ou de um líquido refrigerante adequado pelo interior do mesmo. Isto permite melhorar a qualidade da descarga na proximidade dos mesmos. Após cerca de 200 horas em operação, com excelente nível de estabilidade, a descarga no tubo começou a exibir instabilidades crescentes. Investigando as possíveis causas, notamos que o contato direto dos eletrodos coaxiais de alumínio com o tubo de quartzo do guia de onda dá origem ao aparecimento de uma película intermediária de óxido de alumínio / silicatos que altera marcantemente as características elétricas da interface, gerando flutuações na descarga elétrica e consequentemente, instabilidades no plasma. Decorre daí a observada instabilidade modal na operação do laser, que, não obstante só aparece após mais de 200 horas de operação.

A estrutura do laser é mantida rígida por meio de quatro barras de aço inox as quais suportam nas suas extremidades os blocos terminais de alumínio nos quais são fixados os espelhos. Esta montagem pode ser otimizada do ponto de vista da estabilidade mecânica utilizando-se por exemplo barras de invar cujo



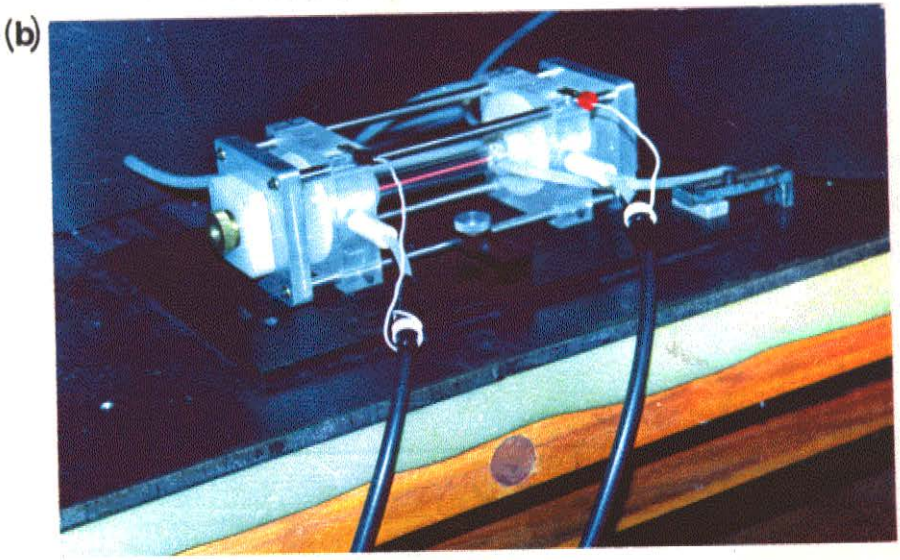


Figura 3.2: *Cabeça do laser de guia de onda de CO_2. (a)- vista expandida, em detalhe (projeto); (b)- a cabeça do laser já constituida.*

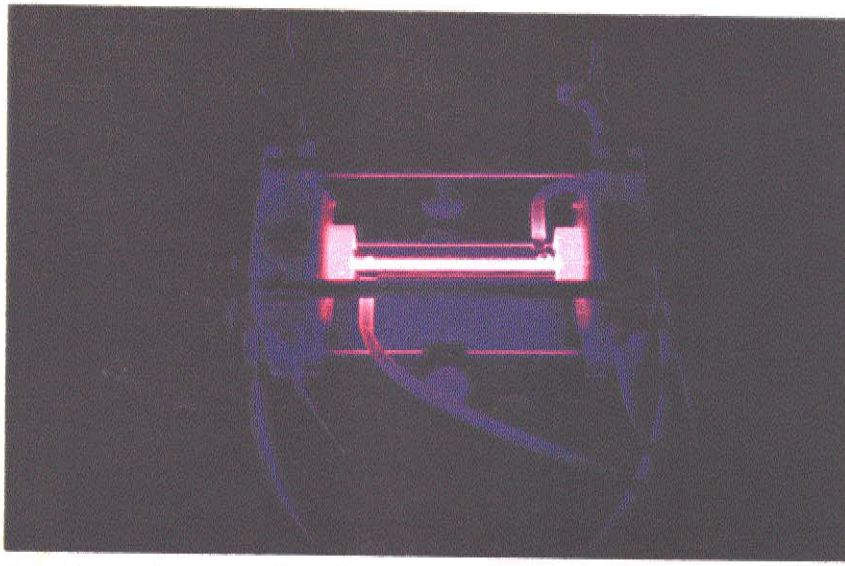


Figura 3.3: *Foto do laser guia de onda, mostrando a descarga uniforme e simétrica.*

coeficiente de dilatação é uma ou duas ordens de grandeza menores que o do aço inox. Com um custo maior, isto garante a operação do laser em regime estável, quando não se dispõe de métodos dinâmicos de estabilização em frequência [10]. Os eletrodos são isolados eletricamente por meio de dois blocos de acrílico cuja rigidez dielétrica é de 15 KV/mm, garantindo uma operação sem risco de acidente.

3.3.3 Sistema Elétrico

A fonte utilizada para produzir a descarga elétrica no meio ativo fornece uma tensão máxima de 15 KV para uma corrente contínua de 10 mA, com *"ripple"* menor que 2 %. O circuito correspondente está esquematizado na figura 3.4 (a). A fonte

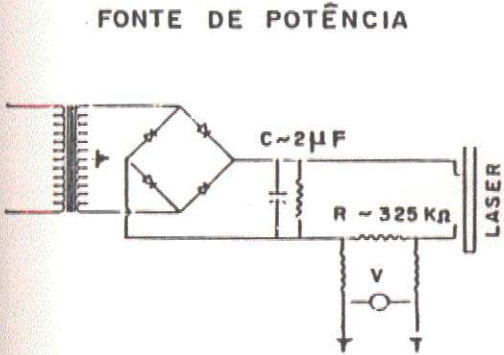
constitui-se basicamente de um retificador de onda completa formado por quatro diodos retificadores de alta tensão (modelo $SKD7500/3300 - 1,2$; para 20 KV) dispostos em ponte, e um capacitor de filtro de $2,6\mu F$, protegido por uma resistência em paralelo de 55 $M\Omega$. Uma resistência de carga colocada em série com o tubo e evita a queda de corrente quando há diminuição da resistência do meio ativo devido à ruptura dielétrica do mesmo. O controle da diferença de potencial no tubo é feita variando-se a tensão no primário do transformador por meio de um variac auto-transformador (variac). As condições típicas de funcionamento são: corrente de 8 mA a uma tensão de $7,5$ KV. A fonte construída está mostrada na Fig. 3.4 (b).

3.3.4 Sistema Óptico

Nas extremidades do guia de onda foram acoplados dois espelhos um plano e um côncavo. O espelho plano tem um filme refletor de ouro 99.5% refletor, com espessura de 3000 Å. O outro espelho é de Ge parcialmente refletor (89%) com um raio de curvatura de 10 m. As perdas de radiação por acoplamento óptico entre a extremidade do guia de onda e o espelho mantiveram-se em torno de 2%.

3.3.5 Testes Operacionais e Ensaios

Para caracterizar o funcionamento e avaliar o desempenho de nosso laser medimos a corrente e a voltagem para diferentes pressões do gás, bem como a potência de saída em função da corrente e tensão. Os resultados se encontram nas figuras 3.5 a 3.7. Para a mistura $CO_2 : N_2 : He$:: 10 : 19 : 26, trabalhando com uma pressão total de 55



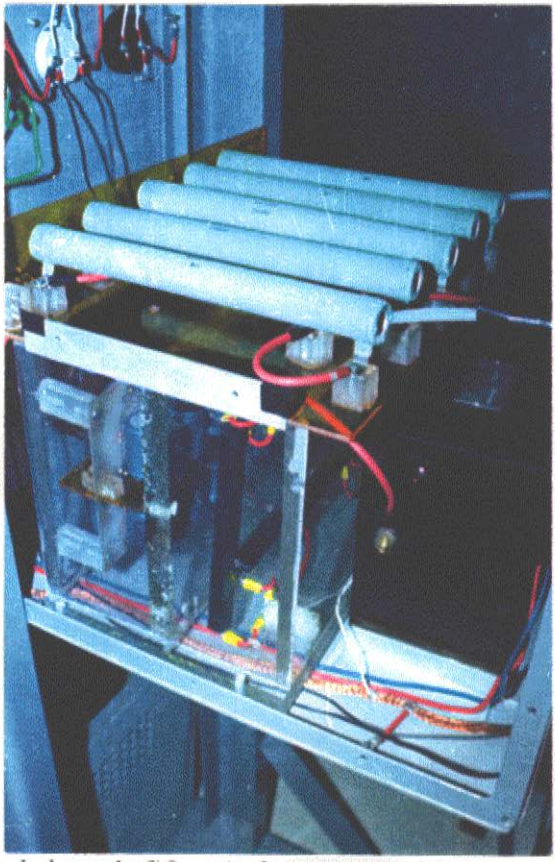


Figura 3.4: *Fonte de alimentação do laser de CO_2 guia de onda e foto*

Torr, obtivemos uma potência máxima de $2,1$ *Watts*, com uma resistência de carga de 325 $K\Omega$ e . Já com uma mistura $CO_2 : N_2 : He$:: 11 : 9 : 60 e trabalhando com uma pressão total de 80 *Torr* atingi-se uma potência máxima $\simeq 1,6$ *Watts*. Nas Figs 3.5 a 3.7 mostramos a dependência da tensão com a corrente e potência $\times$ tensão. Observa-se, claramente, nas curvas características apresentadas, o comportamento *"não-ohmico"* comum a tais sistemas. Como se sabe, isto está associado ao processo de arrancamento e/ou aceleração de eletrons e suas subsequentes colisões com moléculas do meio ativo, num processo em que competem processos de transferência de energia colisional que podem resultar, ou não, em contribuições para aumentar a população dos níveis meta-estáveis (laser-ativos). De fato, como a ruptura dielétrica requer tensões muito mais

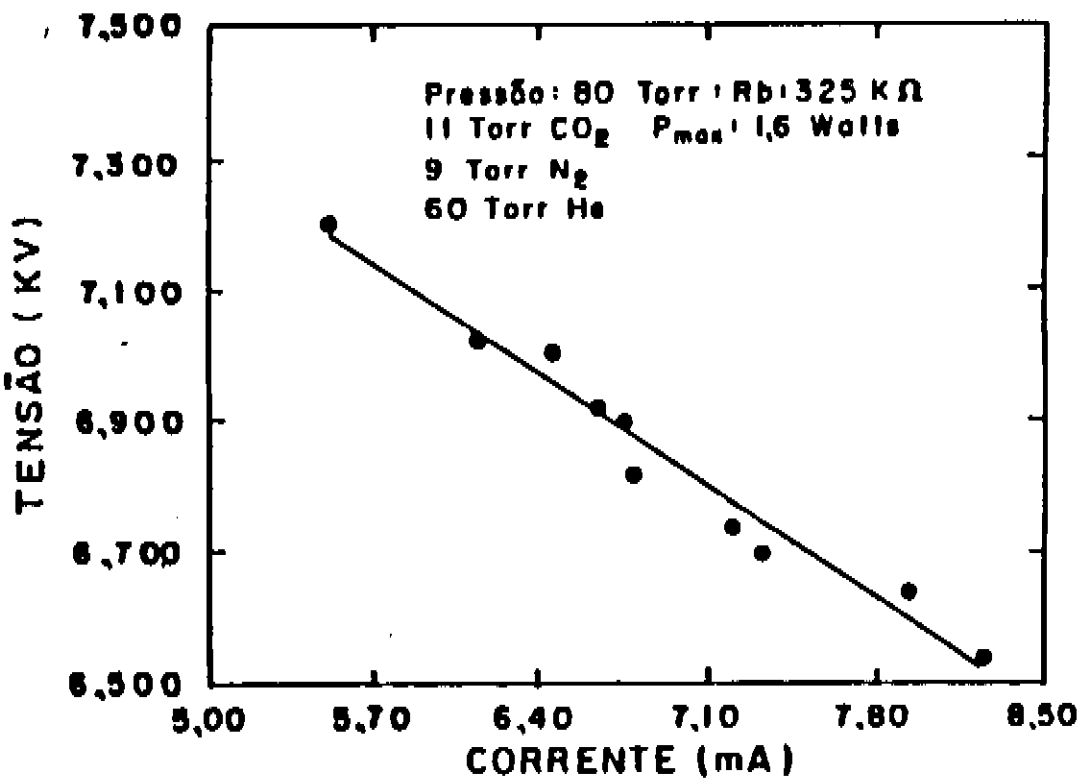


Figura 3.5: *Curva Tensão $\times$ Corrente para o Laser Guia de Onda nas condições indicadas*

elevadas que as tensões de manutenção da descarga, na pressão considerada, produzem-se eletrons com energias bem acima da energia de excitação do nível laser, dando origem a colisões inelásticas não ressonantes que obviamente não contribuem para a conversão

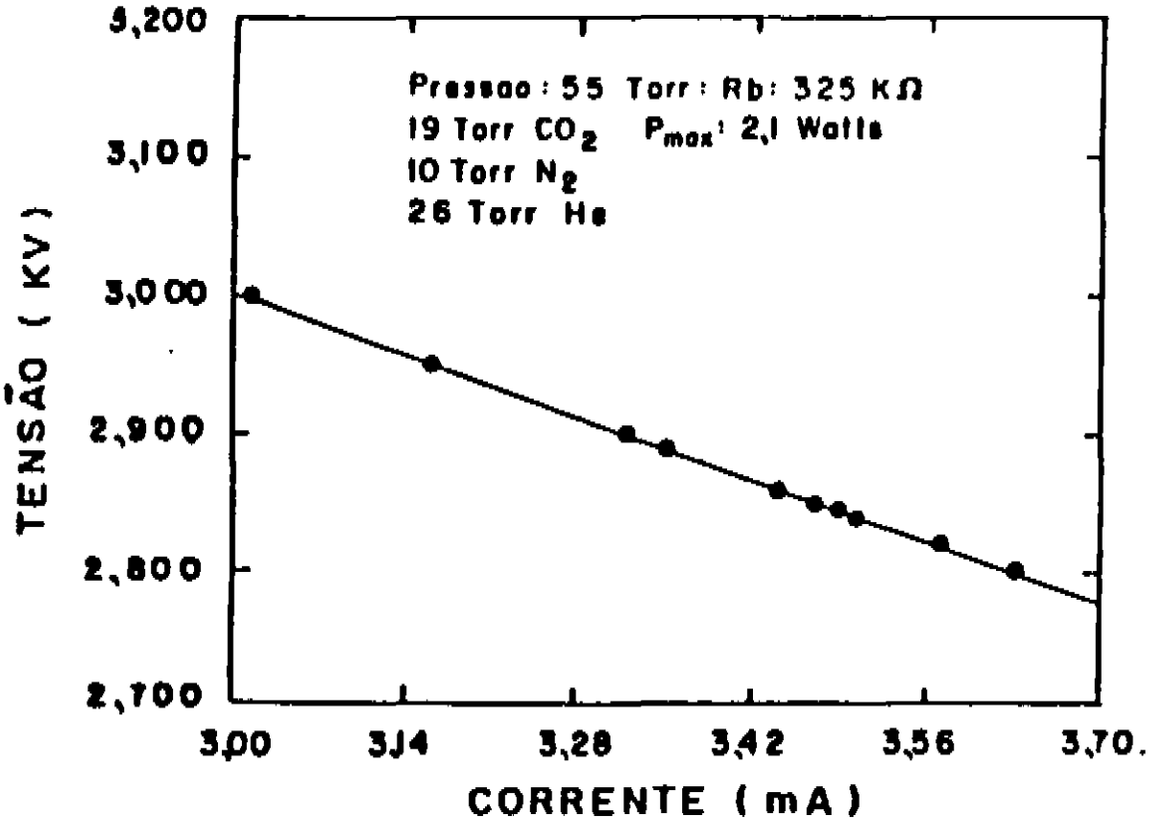


Figura 3.6: *Curva Tensão × Corrente para o Laser Guia de Onda, nas condições indicadas*

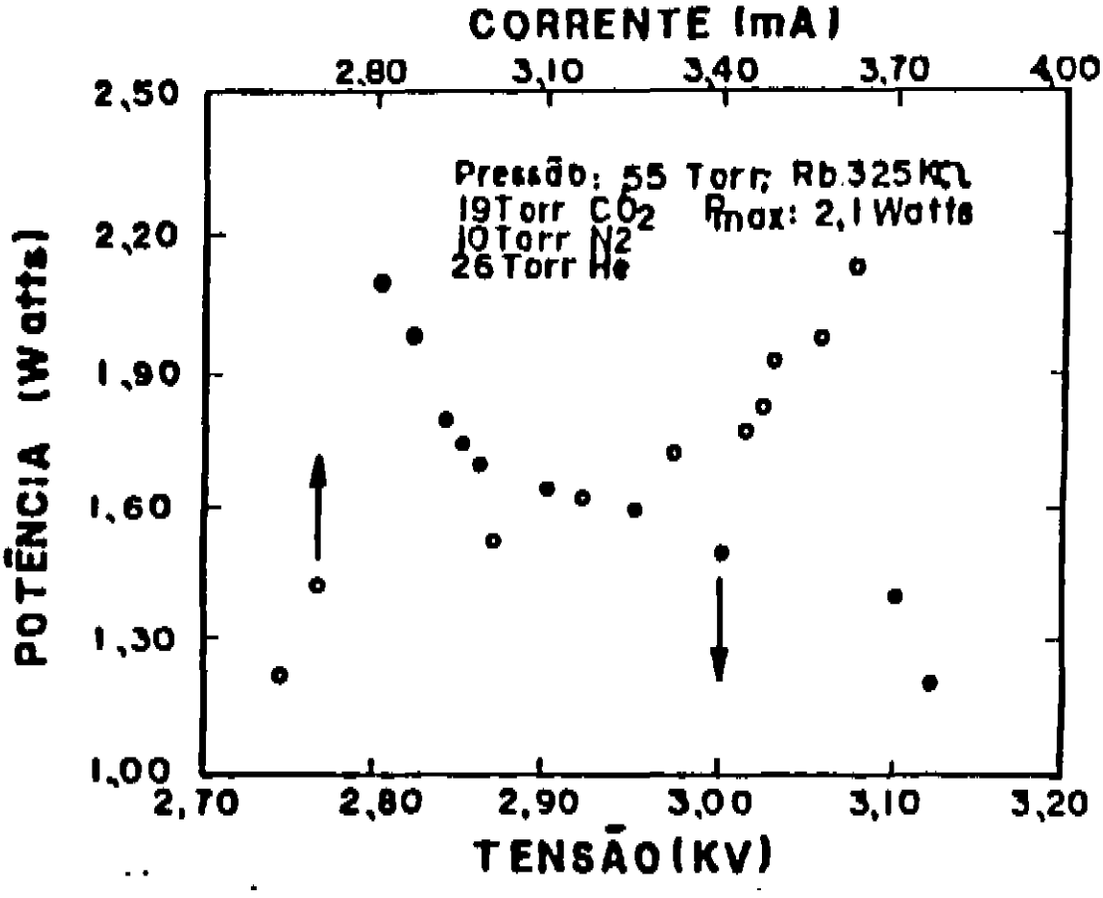


Figura 3.7: *Curva Potência × tensão (•) e Potência × corrente (o) para o Laser Guia de onda CO_2, nas condições indicadas*

ótica, determinando, não obstante, a redução da corrente no meio. Compreende-se pois que com a redução da tensão, reduz-se as colisões do tipo acima citado e melhora-se o processo de conversão em energia radiante, ou seja, aumenta-se a potência do laser. O comportamento acima descrito para a dependência potência de saída versus tensão (ou potência *vs.* corrente) está presente na figura 3.7, onde se percebe claramente que a potência decresce continuamente com o aumento da tensão, acima da tensão de ruptura dielétrica no gás.

Buscando minimizar os efeitos acima citados, e otimizar a potência de saída do laser, nosso projeto contempla incorporar válvulas controladoras de corrente possibilitando-nos trabalhar em regime de conversão máxima, evitando-se a operação com plasmas quentes.

(Observações: (1) Por razões de limitações operacionais de alguns dos componentes utilizados, nossas tensões de operação ($V_{max} \simeq 7,5\ KV$; $i_{max} \simeq 8\ mA$) foram mantidas, nas medidas apresentadas, sempre abaixo da metade da capacidade nominal de nossa fonte). (2) No Apêndice, ao final do trabalho, apresentamos outros detalhes de construção do laser.

3.4 Sistema de Controle

3.4.1 Introdução

O sistema de controle foi desenvolvido para operar num microcomputador. O sistema tem um monitor monocromático e uma impressora matricial [2].

A aquisição de dados envolve a leitura de sinais na forma análogica, que devem ser transformados para forma digital a fim de serem tratados pelo microcomputador. A uma das portas paralelas do micro ligamos uma interface de entrada e saída que comanda diretamente os motores de passo nas direções X e Y da mesa de microposionadora, e o acionamento do laser.

3.4.2 Concepção

Era nosso interesse projetar e implementar um sistema (hardware e software) que possibilitasse o controle de uma mesa posicionadora X, Y e de um laser, acoplado ou não a mesma, para o desenvolvimento de um termo-transcritor de imagens por endereçamento térmico a laser, tendo em vista a utilização de um microcomputador PC como central de controle.

As principais características do projeto são:

a) Interfaceamento, através da porta paralela, entre o micro e um sistema que

monitora os módulos mecânicos (motores de passo) e o laser.

b) O desenvolvimento de um sistema para a decodificação dos comandos de lógica e controle para palavras binárias, identificando quais módulos mecânicos (motores de passo, chaves para liga-desliga do laser) devem ser acionadas.

c) O desenvolvimento de um programa em PASCAL que gerencie um arquivo de dados (imagem digitalizada), e controle tanto o microposicionamento da superfície termosensível, como o acionamento ou não do laser.

3.4.3 Equipamento (hardware)

Neste projeto optou-se por usar a saída paralela (normalmente utilizada para conexão com a impressora) do próprio PC para ativar a entrada do integrado de controle dos motores de passo. A interface paralela transfere 8 bits (1byte) simultâneamente, determinando os sinais de cada pino compatíveis com os sinais TTL (0 a 5 Volts) [3] e estabelecendo a função de cada um conforme descrito na figura 3.8.

Para o acionamento da unidade de controle dos motores de passo e do funcionamento do laser, serão usados apenas os pinos 2 a 9 (saídas D0 a D7 e saída 16 (GND) terra), conforme pode ser visto na Fig 3.8 anterior. Nos micros, em geral o acionamento da porta paralela 8255-PPI (*Programmable Peripheral Interface*) da impressora é feito através de dois endereços, um de entrada (IN) e outro de saída (OUT). O endereço de entrada é usado para o controle dos bits STROBE e BUSY, que não iremos utilizar. O endereço de saída é usado para envio de dados à impressora e será através dele que

pino	direção	tipo de sinal	ativo no estado	função
1	saída	strobe	baixo	dados prontos para envio
2	saída	D0	alto	bit menos significativo
3	saída	D1	alto	
4	saída	D2	alto	
5	saída	D3	alto	
6	saída	D4	alto	
7	saída	D5	alto	
8	saída	D6	alto	
9	saída	D7	alto	bit mais significativo
10	entrada	ack	baixo	acknowledge; periférico avisa que dados foram recebidos e aguarda novos dados
11	entrada	busy	alto	impressora ocupada, não pode receber dados
12	entrada	P.end	alto	impressora sem papel.
13	entrada	slct	alto	impressora selecionada
14	saída	a.feed	baixo	solicita avanço de uma linha após final de linha automaticamente.

pino	direção	tipo de sinal	ativo no estado	função
15	entrada	error	baixo	dispositivo incapaz de executar tarefa
16	saída	init	baixo	sinal de reset
17	entrada	slct in	out	selecionar impressora
18	nc	terra	-	pinos sem função alguma
19	nc	terra	-	conectados ao terra
20	nc	terra	-	
21	nc	terra	-	
22	nc	terra	-	
23	nc	terra	-	
24	nc	terra	-	
25	nc	terra	-	

Figura 3.8: *Atribuição dos pinos na porta paralela.*

iremos posicionar os bits necessários ao acionamento dos motores de passo. Nos micros PC's, o endereço normal da porta paralela é 888 (378H). Na linguagem PASCAL, a porta deverá ser acionada via instrução Port, pois é a única que permite acesso direto à interface, obrigatório em nosso caso, com formato Port[888]=n, onde 888 é o endereço da porta e "n" representa o valor cuja representação binária irá acionar os módulos dos motores de passo e do laser.

O acionamento de cada um dos motores de passo e o acionamento do laser far-se-à através da respectiva fonte de potência, a partir de sinais digitais enviados pela CPU (micro-processador principal 8088) à interface paralela (veja Figs 3.1 e 3.8). As saídas são enviadas pelos circuitos TTL. Note a utilização de 7 bits para o acionamento de um motor de passo, com controle do chaveamento para as 4 fases do motor e do laser. Isto exige, no entanto a presença de decodificadores, após a interface, para determinar, à partir do valor binário informado pela CPU, qual giro e qual motor deve ser acionador.

O acionamento para os motores de passo é o XR2003, com cuja pinajem e características são: corrente de pico 600 mA, corrente máxima de operação DC 500 mA, diodo interno de proteção contra cargas indutivas com saídas *open collector*. Os motores de passo utilizados foram de corrente contínua, sendo dotados de diversos enrolamentos de fase. Para girar o eixo deste tipo de motor aplica-se pulsos de corrente (CPU) que faz em com que gire de um ângulo preciso, com valores 0, 1,8, 3,6 e 5,4 graus. Com uma sequência apropriada de pulsos podemos fazer com que o eixo gire em uma direção escolhida e, o que é mais importante, se posicione angularmente com grande precisão, em angulos que são múltiplos do valor do passo. Os motores de passo usados (4 fases) foram adquiridos da Singer e possuem a seguintes características elétricas: tensão normal 12 Vcc, resistência por fase 75 Omhs, indutância por fase 56 mH.

A figura 3.9 indica a polarização das fases do motor para que se obtenha um determinado deslocamento.

A fonte do laser de CO_2 C.W. possui uma entrada que a ativa com +5V ou em aberto e a desliga com -12V. Na Fig. 3.9 está representado o esquema de ligação dos motores de passo e da chave acionadora do laser com a unidade de controle (processador XR2003).

3.4.4 Programa (Software)

nosso sistema permite um controle total do seu funcionamento por software. O fluxograma da (Fig 3.10), demonstra as possibilidades de controle, implantadas:

1) Controle dos motores de passo (movimento, sentidos, rotação, tempo etc.), e controle do tempo de laser acionado (No. de pulsos) em cada parada dos motores de passo.

2) Memorização de aquisição e armazenamento de dados (até 2048 passos)

3) Controle total do chaveamento do pulso do laser.

O programa foi escrito em PASCAL.

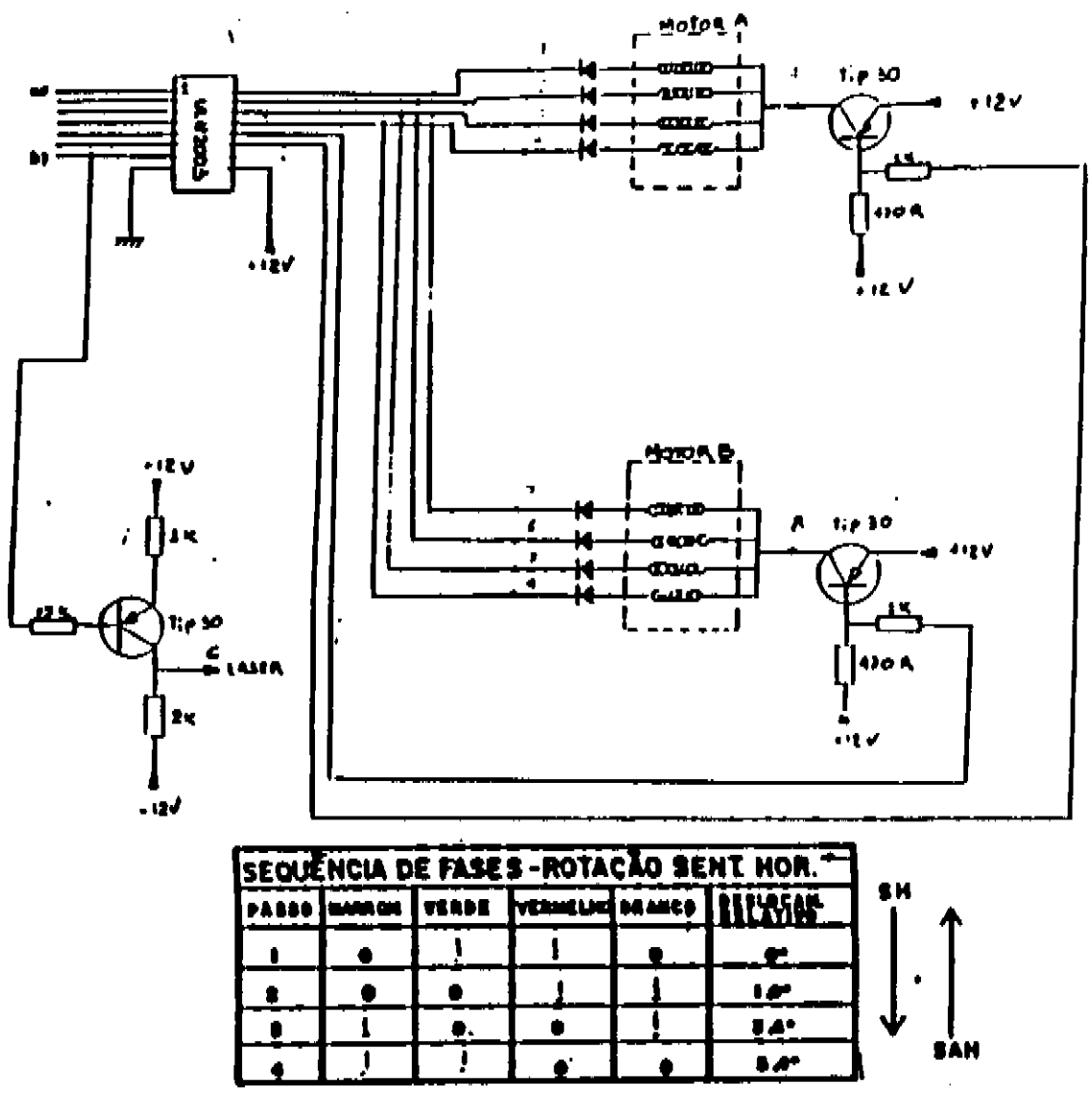


Figura 3.9: *Esquema de ligação para o controle dos motores de passo de quatro fases e acionamento do laser. No quadro abaixo dà-se a sequência de ligamento/desligamento das fases para movimentar um motor de passo no sentido horário (SH) ou no sentido anti-horário (SAH).*

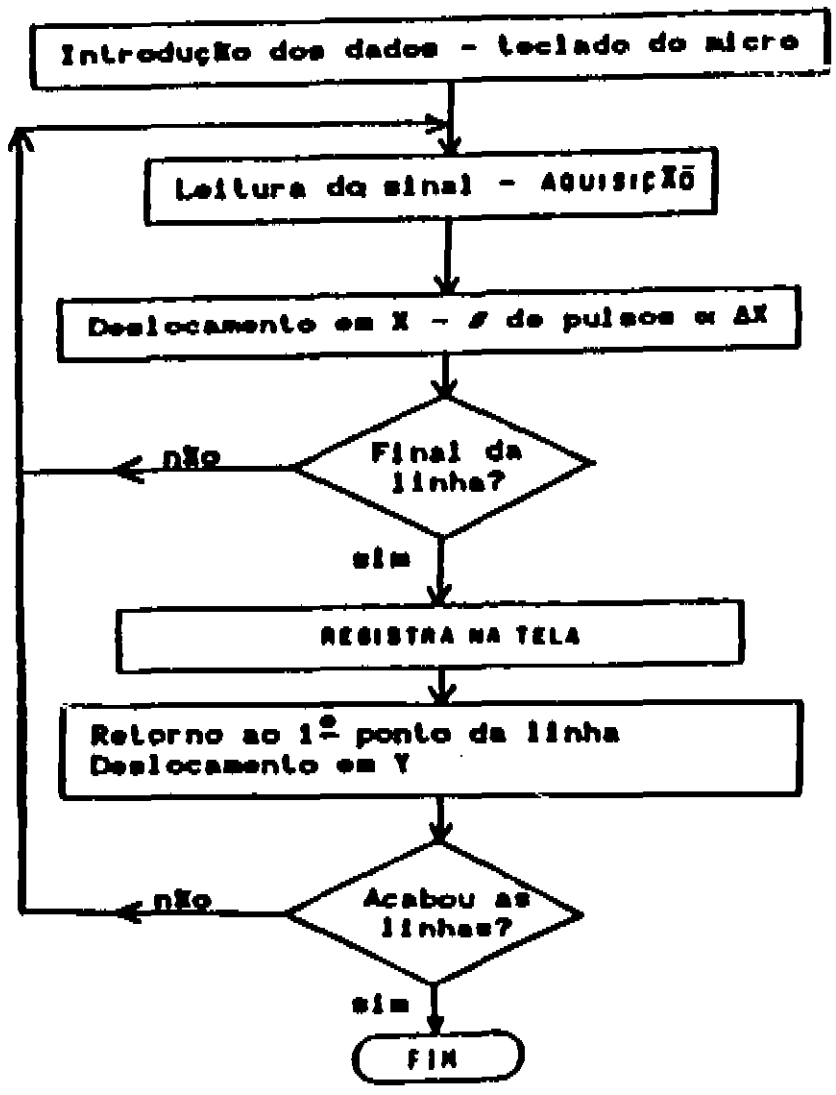


Figura 3.10: *Fluxograma de controle do módulo acionador (unidade de controle) do transcriptor.*

3.4.5 Operação

Inicialmente uma imagem, previamente digitalizada (já em disquete) é armazenada na memória do microcomputador. Da-se então o início do processamento, propriamente dito, da imagem que foi gerada. As rotinas escritas em PASCAL, implementam o fluxograma da Fig. 3.10. Isto faz que cada ponto da figura digitalizada descreva uma matriz de 32x32 passos na mesa XY. Isso porque a cada *tiro* do laser ocorre a sensibilização, térmica de uma área com um diâmetro de cerca de 100 μm e cada passo do motor de passo corresponde a um deslocamento de 3,2μm na mesa XY. Assim, para se obter pontos sensibilizados consecutivos aciona-se o laser, percorre-se 32 passos e, então, aciona-se o laser outra vez. Estes parâmetros são ambos controlados por nós, ou seja temos um controle operacional paramétrico da definição e do contraste na trascrição térmica da imagem. Este tipo de concepção permite que exploremos adequadamente

as características físicas do material termosensível de forma mais adequada, ou seja, otimizada. Este é um conceito inteiramente novo de transcrição térmica, desenvolvido a partir de nossa investigação.

Bibliografia

[1] IV Simpósio Estadual de Lasers e Aplicações. **ANAIS VOL.II**, IPV, 332(1990).

[2] Technical reference manual. IBM Corp., (1983).

[3] A. B. Souza, Programador PC Hardware e Software. SP, Erica(1990).

[4] J. J. Degnam, Appl. Phys. **11**, 1 (1976).

[5] D. Tonneau, J. Appl. Phys. **66**, 165 (1988).

[6] J. J. Degnam, J. Appl. Phys. **45**, 257 (1974).

[7] Estes últimos tendo sido inteiramente desenvolvidos pelo Grupo de Óptica do IEAv-CTA, determinando assim a completa nacionalização do laser (Veja nota a esse respeito nos Resumos do Encontro Nacional de Física de Materia Condensada Em CAXAMBU, M.G. de 9 a 13 de maio de 1989.).

[8] R. L. Abrams, Appl. Phys. Lett. **25**, 5 (1974).

[9] N. Ito, P. E. Cidder, Japan. J. Appl. Phys. **24**, 711 (1985).

[10] P.T.Woods, B.W.Jollife, J. Phys. Sc. Inst. **9**, 395 (1975).

Capítulo 4

Apresentação e análise dos resultados obtidos

4.1 Transcrição térmica de imagens digitalizadas

Nosso sistema de produção de imagens termotranscritas tem, como já discutimos em seção anterior, basicamente três ingredientes principais:

1. um dispositivo que produz e armazena um arquivo digital, de arquitetura matricial (coordenadas e nível de contraste, ponto a ponto), o qual contém a representação digital da imagem considerada: diversas variedades de recursos são potencialmente utilizáveis (scanners, vidicon, câmeras com output digital, etc) e estão comercialmente disponíveis. Em nosso trabalho, este ingrediente será representado tão somente pelo arquivo digital em si, que admitiremos já foi armazenado (arquivo do tipo xxxx.pic) em disco rígido ou flexível, e que pode ser acessado através de um programa adequado de leitura, residente no microcom-

putador, devidamente adaptado.

2. um sistema completo a laser, servo-mecanizado, com interface de conversão digital $\rightleftharpoons$ analógica, capaz de posicionar, sob o feixe laser, a amostra de material termo-sensível, segundo uma sequência de coordenadas pré-determinadas e acionar um sistema especial disparador/interruptor de pulsos laser, com contagem automática do número de tiros e cronometragem do intervalo de interrupção. O sistema explora uma mesa microposionadora especialmente projetada, com motores de passo controlados pelo microcomputador e um mecanismo eletrônico-digital específico de acionamento dos disparos laser, que atua sobre sua fonte de alimentação e circuito de pulsação, e é pilotado por um software dedicado que permite completo controle paramétrico (intensidade do laser, duração dos pulsos, frequência de pulsação , etc) da operação de endereçamento térmico, em função das características da imagem pré-digitalizada;

3. a amostra de material termo-sensível, mantém-se fixa sobre a mesa microposicionadora que, acionada pelo micro-computador, a move sob o feixe laser, com períodos de deslocamento pré-fixados, fazendo o feixe atingir e sensibilizar pontos sobre ela, numa sequência de coordenadas associada aos pixels da imagem digital, disparando em cada ponto um número de tiros determinado pelo nível local de contraste presente no ponto correspondente da imagem original.

4.2 Geração e otimização de imagens térmicas

As características gerais dos sistemas lasers usados foram especificadas no início deste trabalho. O esquema geral da montagem se encontra apresentado na Fig.3.1 do

cap. 3. Para os lasers de CO_2 empregou-se uma lente focalizadora de germânio, com distância focal de 60mm, permitindo-se obter áreas focais com diâmetro $\phi \sim 100\mu$m. No caso do laser de Nd-YAG, o feixe com diâmetro $\phi \sim 1$mm foi usado sem focalização. O tempo de disparo para estes lasers, em regime pulsado, são de 1ms e 290ns para CO_2 e Nd-YAG respetivamente. O microposicionamento das amostras explorou uma mesa dotada de dois motores de passo controlados por microcomputador. Os movimentos ao longo de X e Y cobrem um intervalo de $\triangle X = \triangle Y = 3,2\mu$m por passo e correspondem a um giro de $1,8^0$ no eixo do motor de passo.

Antes de iniciar o processo de transcrição, precisamos colocar a amostra na posição exata para o primeiro ponto; a partir daí podemos acionar tanto o laser como a rotina que, através das coordenadas dos pontos na imagem, determina, com precisão, a posição relativa dos pontos correspondentes na amostra, varrendo-a bidimensionalmente (X e Y), observando intervalos mínimos pré-fixados ($\triangle$X e $\triangle$Y) entre dois pontos consecutivamente sensibilizados. Isto leva em conta tanto o diâmetro da área de focalização do feixe laser como a precisão nos deslocamentos X e Y, como já dissemos anteriormente.

4.3 Fidelidade e definição na reprodução térmica de imagens

Com relação a fidelidade e definição em qualquer sistema de reprodução de imagens, existem vários fatores que devem ser considerados. Entre eles, estão :

4.3.1 a resolução espacial

Para se obter uma boa definição da imagem processada é necessario que o sistema transcritor exiba certas qualidades e que os parâmetros operacionais e os parâmetros da amostra satisfaçam certas exigências. Assim, é desejável que se tenha:

a) - estabilidade operacional:

O feixe deve ser mantido estável, com o laser emitindo no seu modo fundamental. Oscilações significativas no feixe laser podem alterar drasticamente a definição da imagem a processar.

b) - focalização:

É decisivo o ajuste da área focal, para cada tipo de material, para evitar que seja nem tão pequena que eleve a intensidade acima do limiar de dano indesejado, nem tão grande que acabe por prejudicar a resolução. Nos trabalhos com papel e papelão o feixe do laser de CO_2, em particular, foi focalizado com uma lente de Ge de 6,4 cm de distância focal para obter-se diâmetros pequenos da ordem de 100 μm.

c) - Distância mínima entre pontos sensibilizados

O sistema de decodificação da imagem digitalizada efetua a leitura de uma base matricial, onde cada ponto da figura digitalizada fica associado à uma matriz de 32 x 32 passos, na mesa XY. Isto é necessário porque a cada tiro do laser fica termicamente sensibilizada toda a área atingida pelo tiro, com um diâmetro, no nosso caso, de cerca de 100 μm. Ora, a cada giro elementar do motor de passo, de um ângulo de $1,8^0$, tem-se um deslocamento linear correspondente de $3,2$ μm na mesa XY. Assim, para se obter pontos sensibilizados consecutivos com um mínimo de sobreposição, o acionamento sucessivo do laser nesses casos deve verificar que seja observado o esquema esboçado na Fig 4.1.

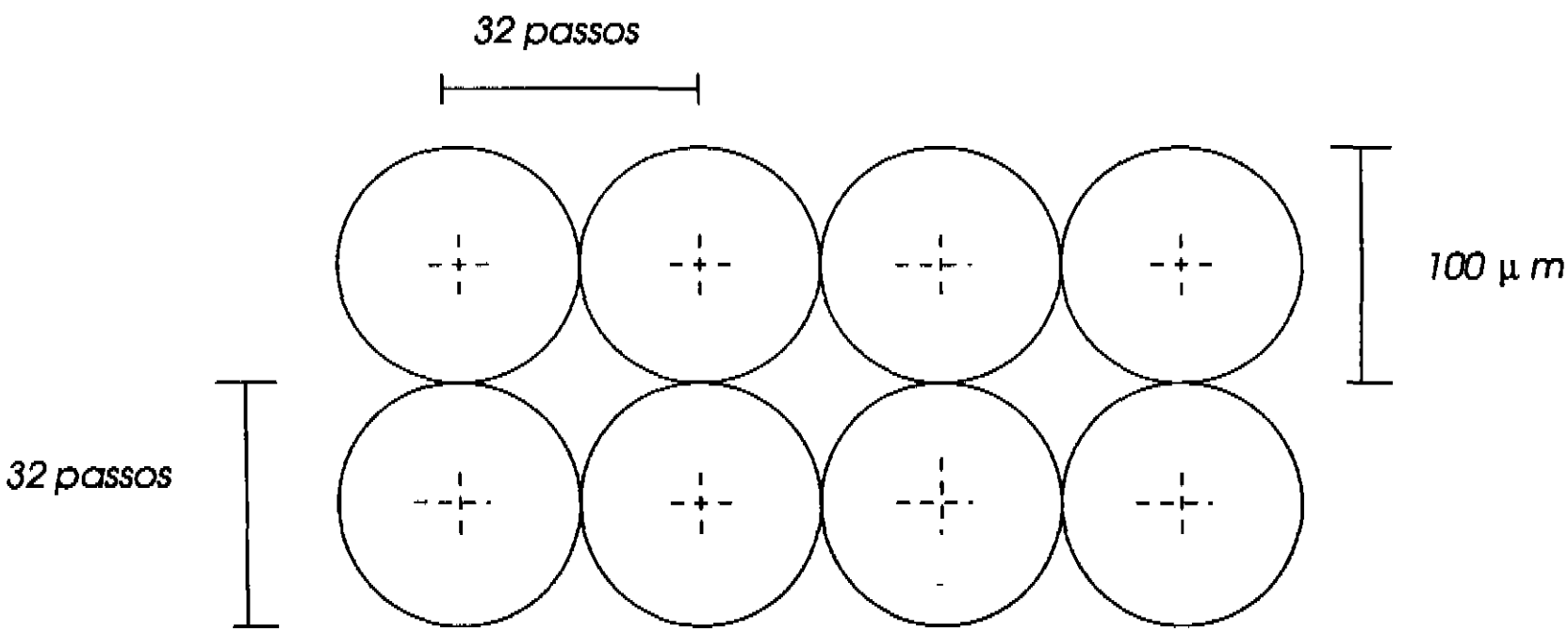


Figura 4.1: *Matriz de pontos com mínima sobreposição: o diâmetro da área termicamente sensibilizada num disparo é da ordem de 100 µm; isso requer que, para evitar sobreposição de áreas sensibilizadas, o motor de passo execute 32 passos angulares antes que um tiro de laser atinja um ponto contíguo a outro atingido imediatamente antes.*

d) - Controle de qualidade

Durante o processamento de imagens enfrenta-se alguns problemas que são de difícil solução. Um dos mais críticos é a perda de passos no acoplamento entre motores de passo e parafusos micrométricos da mesa micro-posicionadora. Isso dificulta uma varredura precisa da amostra e, o que é muito pior, determina uma perda de correlação entre a imagem digital e a imagem termo-transcrita, especificamente, entre pontos geometricamente correspondentes nos dois casos. No nosso caso, nas primeiras versões do aparelho o acoplamento era feito via um sistema de polias e correias. Se, eventualmente, a correia deslizava sobre a polia, mesmo uns poucos milimetros, havia uma perda significativa de passos. Isto melhorou substancialmente com a introdução de acoplamento uniaxial direto entre o motor de passo e o parafuso micrometrico.

4.3.2 Escolha do comprimento de onda do laser

Um fator importante no processamento de imagens é a escolha do comprimento de onda do laser. É preciso que seja adequado para ativar ou sensibilizar o material em processamento, produzindo classes especifícas de fenômenos (químicos, por exemplo) que efetuam o processamento de imagem. No nosso caso, trabalhamos apenas na região do IV (laser de CO_2 e Nd:YAG). Há casos (como na termo-sensibilização de certos colestéricos) em que o processo termo-sensibilizador (principalmente alguns de natureza termo-crômica, com transições de baixa energia) exibe características bem diferenciadas, mesmo para pequenas variações na energia do fóton. É conveniente, então, dispor-se de fonte capaz de sintonizar finamente a energia do fóton, dentro de certa largura de banda.

Foi com isto em mente que nosso projeto do minilaser de CO_2 optou pela configuração "guia-de-onda", capaz de oferecer sintonizabilidade através da variação de pressão no gás. É uma possibilidade que exploraremos futuramente.

4.3.3 Resolução temporal

É necessário ter uma resolução temporal adequada na medida da duração dos pulsos, tendo em vista a influência sobre os dispositivos de acionamento. Dependendo da densidade de pontos da imagem digitalizada, o laser pode ser comandado a dar vários tiros (pulsos) consecutivos em um mesmo ponto. Ter controle sobre a definição da imagem (contrastes ou tonalidade), sobre as dimensões máximas da região termo-sensibilizada e sobre o tempo de exposição (duração do pulso), é de grande importância, pois esta informação é vital para a qualidade da transcrição a laser da imagem digitalizada.

4.3.4 Sensibilidade do material a processar

É importante considerar-se o nível de sensibilidade térmica do material a processar, exposto à fonte de calor apropriada (laser). Uma relação empiríca, obtida por correlacionamento entre a sensibilidade do material, a potência do laser e a taxa de varredura é dada, por:

$$S_m = 0.065 P_l / S_r \tag{4.1}$$

onde S_m é a sensibilidade do material (mJ/cm^2), P_l=potência do laser(Watts), S_r a taxa de varredura (ft^2/min), e 0.065 é um fator de conversão. Para materiais poliméricos este valor está entre 1 e 100 mJ/cm^2, quando se usam lasers no visível ou no infravermelho. Para materiais metálicos este valor oscila entre 100 e 10000mJ/cm^2, quando se usam lasers de CO_2 ou de Nd:YAG [1]-[2].

4.4 Imagens termo-transcritas com nosso equipamento

Usando o nosso sistema, anteriormente descrito, fizemos vários e diferentes ensaios de termo-transcrição de imagens para avaliar e caracterizar o seu desempenho. As imagens bidimensionais foram geradas sobre diversos materiais como papel, papelão, plásticos e cristal líquido, em amostras com uma área de aproximadamente 2,5 $\times$ 2,5 cm^2 e 3 $\times$ 4 cm^2. Usamos, também amostras de filmes de titânio, com área de 2 $\times$ 3 cm^2, irradiadas no ar, à temperatura ambiente.

Na tabela 4.1, apresentamos as condições operacionais mantidas em algumas dentre as várias dezenas de experiências que fizemos com diferentes materiais e diferentes lasers.

Tabela 4.1: *Condições experimentais observadas nos ensaios com os materiais indicados, processados com diferentes lasers*

Material	Potência(W)	Paradas (motores e laser)	Laser
Papel	500mW	20 ms	CO_2 cw gw
Papel	3W	20 e 2 ms	CO_2 pulsado
Cartão	3.0	20 e 2 ms	CO_2 pulsado
Termo-plástico	2.5	8 e 2 ms	"
Cristal líquido	500mW	8 e 2 ms	"
Al-anodizado	$4,5$	10 e 2 ms	"
Filme fino Ti	$2,2-3,4MW$	v=2mm/seg (sem paradas)	Nd:YAG(290 ns)

4.4.1 Ensaios sobre papel e cartão: uso de laser pulsado

Duas modalidades de termo-transcrição a laser foram desenvolvidas por nós, nesse trabalho, para os ensaios com papel e cartão: num delas, **(a)**, a transcrição se faz usando a informação de constraste na imagem original para determinar o número de tiros (pulsos do laser) que com os motores de passo parados devemos num mesmo ponto, para obter um contraste termográfico relativo equivalente ao da figura original; na outra, **(b)**, mantem-se o laser continuamente ativado e com uma intensidade que gera um contraste termográfico que tomaremos como o equivalente relativo do contraste de fundo na figura original. As variações de contraste termográfico, acima daquele fundo, serão controladas pelo tempo de permanencia do feixe contínuo sobre o mesmo ponto (tempo de parada dos motores de passo).

Caso (a):

A persistencia e a convicção de que nosso aparelho era conceitualmente viável foram ingredientes de grande valia para que mantivéssemos firme o propósito de desen-

volvê-lo, mesmo tendo colhido, inicialmente, resultados aparentemente desalentadores, como o mostrado na Fig. 4-2 (a), uma de nossas primeiras tentativas de transcrição térmica de imagens (usando laser de CO_2 sobre papel). À medida que nossa investigação avançava, e nos revelava maiores detalhes sobre o processo de sensibilização térmica numa trama de fibras poliméricas de celulóse, melhorava, também, nosso controle sobre o processo de transcrição, conforme se pode apreciar na Fig. 4.2-(b). Com ânimo redobrado, soubemos usar com criatividade nossas descobertas de que para evitar (ou pelo menos manter espacialmente circunscrita à região irradiada) a deflagração de chama no

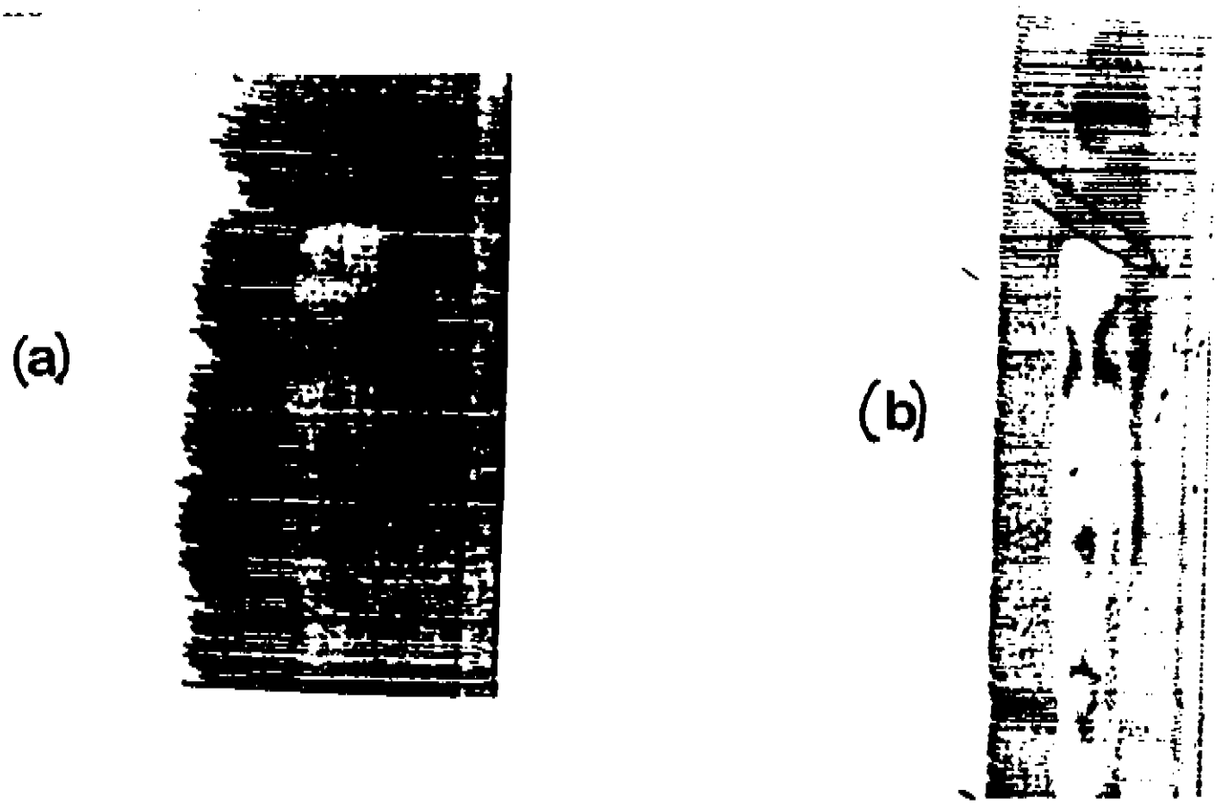


Figura 4.2: *Ensaios com o protótipo do nosso termo-transcritor a laser de CO_2 ainda na fase de desenvolvimento (reprodução sobre papel) - (a) - estágio bem preliminar; (b) - estágio um pouco mais avançado. Note-se que, não obstante, um significativo progresso havia sido conseguido. Compare com as Figs. 4.3, 4.4 e 4.6*

processo de sensibilização térmica do papel e do papelão (cartão). Os parâmetros cruciais eram o *tempo de relaxação térmica* na trama e a *taxa de injeção local de energia (IV)*. A inexistencia de literatura técnica sobre o assunto levou-nos a ter que fazer

centenas de ensaios para recolher esta informação que, uma vez declarada, parece ser óbvia. Definitivamente não era assim quando, navegando sem guia, tivemos que descartar, sucessivamente, dezenas de outros parâmetros que pareciam intervir decisivamente no processo. Enfim, identificados e controlados os parâmetros pertinentes, no caso o *intervalo entre pulsos* (ou a frequência de pulsação) e a *potência do laser*, adquirimos, por fim, completo controle técnico do processo e conseguimos, com aperfeiçoamentos marginais aqui e ali, chegar ao triunfo de poder apresentar uma réplica térmica, quase perfeita, de uma imagem digital, conforme o mostra a Fig. 4.3-(a). Para fins de comparação, no que se refere a fidelidade, contraste e resolução apresentamos, na Fig. 4.3-(b), o resultado da reprodução, em impressora matricial, da mesma imagem digitalizada que usamos na Fig.4.3-(a).

Caso (b):

Animados com os resultados obtidos partimos para enfrentar outro desafio. Nosso

transcritor térmico beneficiar-se-ia enormemente se pudessemos eliminar a necessidade de ter que gerar um feixe laser pulsado e os módulos de controle da duração do pulso e da frequência de pulsação associados. Lasers c.w. são menos dispendiosos, sem dúvida. No entanto, isto nos colocava frente ao desafio de ter que gerar o contraste termográfico, não mais pela superposição de tiros (pulsos) do laser num dado lugar, mas sim pela manutenção do feixe c.w. incidindo sobre um mesmo ponto, por um tempo adequado. Isto seria possível, concluímos, se pudessemos controlar, com precisão, o tempo de parada dos motores de passo (um deles apenas, na verdade, já seria o bastante) de forma a manter cada ponto da amostra, de coordenadas conhecidas, parado sob o feixe c.w. o tempo que for necessário para se atingir o contraste desejado. Havia,

(a) (b)

Figura 4.3: *4.3-(a) - Reprodução sobre papelão feita com nosso sistema termo-transcritor a laser de CO_2 pulsado, de uma imagem digitalizada; 4.3-(b) - Para comparação, mostramos aqui a reprodução da mesma imagem feita com uma impressora matricial, a partir do mesmo arquivo digital. Note-se o excelente nível de contraste, fidelidade e resolução atingido por nosso transcritor térmico a laser.*

ainda, é claro, e importantemente, a tratar, o problema da resolução. O fato é que, com irradiação contínua, todos os pontos da amostra por onde o feixe passa ficam sensibilizados termicamente. Com paciencia, após dezenas de ensaios, verificamos que, para cada material, (diferentes tipos de amostras de papel e de cartão), havia um nível de sensibilização de fundo característico, mínimo, capaz de garantir ainda um bom contraste, na termo-transcrição. A perda de resolução seria, assim, essencialmente aparente, desde que aceitássemos conviver com uma coloração de fundo, na transcrição da imagem. A Fig. 4.4.-(a) mostra um resultado intermediario, em nossa saga pela viabilização deste segundo processo. A Fig. 4.4 -(b), por sua vez, mostra um de nossos melhores resultados posteriores. O processo estava viabilizado e podiamos, portanto, agora, oferecer uma versão menos dispendiosa do transcritor térmico. Examinando-se, atentamente, a Fig. 4.4-(b) chega-se a conclusão que a perda de resolução, em alguns de seus trechos, está diretamente ligada a riqueza local de detalhes, presente no original, e ao fato que a proximidade entre as linhas de varredura horizontal (necessária para não haver perdas

de detalhes) faz com que, na direção vertical, a resolução também seja perdida. Na verdade, a difusão térmica transversalmente à linha de varredura aumenta no caso da exposição da amostra a um feixe c.w., em relação ao caso de um feixe pulsado e, assim, os efeitos de termo-sensibilização no espaço entre duas linhas

Figura 4.4: *Reprodção de uma imagem digitalizada com nosso termotranscritor a laser CO_2 contínuo, explorando-se a parada controlada dos motores de passo. 4.4-(a): estágio preliminar de desenvolvimento; 4.4-(b): estagio final, funcionamento com parâmetros optimizados. A viabilização da transcrição térmica com o laser operando em regime c.w. abriu novas perspectivas de aplicações para o dispositivo. Note-se que a qualidade da imagem é bastante boa.*

consecutivas se sobrepõe, causando, portanto, perda de resolução. Ainda assim, o resultado obtido é inteiramente aceitável e a relação custo/beneficio que advém do menor custo do equipamento é, seguramente, amplamente favorável. É uma opção inteiramente satisfatoria para trabalhos artisticos, por exemplo. Uma demonstração clara desta possibilidade está dada pelo conjunto de imagens mostrado na Fig. 4.5, que dá vazão, nesse contexto, à veia artística do presente autor. Com o laser de guia de onda operando em regime c.w., e manipulando cartões diretamente sob o feixe (na região do plano focal da lente), produzimos as imagens e figuras lá mostradas. Estes exemplos, onde há clara evidencia de jogo de contrastes, comprova a viabilidade da criação artística com o trans-

critor térmico com feixe c.w. Na sequencia mostrada, pode-se examinar com detalhe alguns aspectos da termo-transcrição com laser c.w. de CO_2 em cartão, tais como os efeitos do tempo de exposição, da rapidez de deslocamento, do posicionamento no plano focal ou fora dele etc... Na verdade, foram estes experimentos que nos motivaram a tentar viabilizar tecnicamente o transcritor térmico com laser contínuo, acima discutido. Na Fig. 4.6 apresentamos um dos melhores resultados que obtivemos trabalhando com lasers pulsados, no caso dos plásticos termo-sensíveis. Sob ação do feixe, o plástico, antes trasnparente, vai adquirindo uma coloração marron que aumenta de intensidade até chegar ao preto, se o mantivermos continuamente exposto ao feixe. Consegue-se, otimizando os parâmetros de controle, manter a mancha razoavelmente circunscrita à região microscópica onde se dá a incidencia direta do feixe. A resolução aqui pode ser até melhor que no caso do papel ou cartão pois o limiar para a deflagração de chama é, agora, bem mais elevado. O contraste é um pouco mais pobre, pois, mesmo para pequenas variações da intensidade do laser, o ponto irradiado muda desde um marron bem claro até o preto, para um mesmo tempo de exposição. Um pequeno problema é o enrugamento do plástico, ao ser termo-processado (efeito termo-elástico com deformação permanente). Um estudo mais detalhado deste problema permitir-nos-á, certamente, o seu controle.

Para fechar este capítulo, lembrando que o caso dos filmes metálicos será extensivamente abordado no Cap.V, resta-nos relatar o resultado dos testes que realizamos com cristais líquidos colestéricos. As primeiras amostras que conseguimos para trabalhar eram de um produto comercial usado como indicador da temperatura do corpo de uma pessoa. Para isso, encosta-se na testa uma fita de celuloide, com o cristal líquido nela depositado e recoberto com material termo-absorvedor. Sem cor (preto), quando à temperatura ambiente, o material torna-se, sucessivamente, amarelo, verde e depois

azul, à medida que é mantido contra a testa de uma pessoa com temperatura normal (36,5 graus), i.e. uns 10 graus acima da temperatura ambiente. Se exposto a 40 graus a fita adquire cor violeta. Manipulando este filme sob o feixe de laser de guia-de-onda, ajustado para uma potência bem reduzida (uns 600 mW) percebe-se que, à medida que se desloca a fita sob o feixe uma linha multicolorida vai sendo traçada. Fizemos vários ensaios, inclusive com a fita parada sob o feixe, ficando bem evidente, nesse caso, a distribuição de temperaturas em torno do ponto de incidencia, o que é denunciado pelos aneis concêntricos multicoloridos que se formam. Ficou claro, para nós, o potencial que este material termocrômico tem como um sensor adequado para a transcrição policromatica de imagens, onde teria a vantagem adicional de produzir um registro térmico evanescente (a imagem desaparece com a remoção da fonte quente). O potencial tecnológico de um tal dispositivo é evidente. Infelizmente, a amostra de que falamos só tinha material colestérico impregnado numa região muito pequena (no formato das letras N e F, numa fita de uns 7 cm^2) não tendo sido possível realizar ensaios mais sistemáticos. Estamos tentando obter amostras mais extensas, no exterior, para trabalhos futuros.

Figura 4.5: *Conjunto de imagens processadas em diferentes materiais com laser CO_2 em regime contínuo. A viabilização da transcrição térmica com o laser operando em regime c.w. abriu novas perspectivas de aplicações para o dispositivo.*

Figura 4.6: *Resultado típico de dezenas de ensaios de reprodução térmica de imagens digitalizadas, com o transcritor térmico a laser de CO_2 pulsado atuando sobre plásticos termo-sensíveis. O material mostrou sustentar uma boa qualidade de reprodução*

Bibliografia

[1] H.E.R. Lassiter, "Lasers for Graphics", Laser Focus World, 101 (1991).

[2] P.A.P., "Laser Systems in the Graphic Arts", Photonics Spectra, 125 (1992).

[3] B.J. Bartholomeusz, Appl. Optics, **31**, 4829 (1992).

[4] P. Laakmann, Photonics Spectra 117 (1990).

[5] P. Laakmann, Industrial Laser Review (1991).

Capítulo 5

Estudos de viabilidade de uma versão policromática para o transcritor térmico a laser

5.1 Fundamentos

5.1.1 Concepção geral de um transcritor policromático a laser

Durante o processamento dos diferentes materiais estudados anteriormente, nosso objetivo era o desenvolvimento de imagens bidimensionais em preto e branco. No entanto, à medida que nosso trabalho progredia, cresceu nosso interesse pelos estudos de efeitos do processamento de materiais que nos levassem a reproduzir imagens multicoloridas, usando nosso sistema de transcrição térmica de imagens.

Em princípio, uma possibilidade para viabilizar-se um transcritor termo-

crômico seria a exploração de efeitos termocrômicos que acompanham certas reações termoativadas na superfície de um sólido. Por exemplo, um pulso de laser pode ativar reações termoquímicas na superfície de um filme fino metálico, depositado sobre um substrato dielétrico. Sob condições adequadas, poderá ocorrer uma reação de oxidação em presença do ar. Formar-se-ão, então, camadas finas, de algumas centenas de Angstrons, na zona de interação do laser com a superfície do filme. Dependendo do material com que se esteja tratando, poderemos ter um ou ambos processos acima na origem do efeito termocrômico. Por exemplo, a medida que crescem, estas camadas de óxido podem ensejar uma variação direta do índice de refração produzindo efeitos de coloração dependentes da espessura. Alternativamente, a presença de fortes gradientes térmicos na zona focal pode também ser explorada no caso de metais com múltiplos estados de oxidação e com ampla diferença de energia de ativação térmica para cada uma das reações de termo-oxidação.

Entre as ações específicas que tivemos que promover, ao longo da concepção e projeto de um tal sistema de transcrição térmica policromática estão:

1. **Escolha do material Termosensível**:

   A identificação e seleção de materiais que sofressem mudanças de cor com a variação de temperatura (via endereçamento térmico a laser) constituiu-se num problema de pesquisa a parte, que relataremos a seguir. Achamos dois bons candidatos entre os materiais termosensíveis que investigamos: os **cristais líquidos colestéricos**, apropriados para processamentos a temperaturas próximas da ambiente, e os **materiais metálicos**, como os filmes finos de titânio, para processamentos a altas temperaturas.

   Um exame do processamento de materiais metálicos específicos revelou

características físicas e químicas complexas, as vezes profundamente diferenciadas, o que nos motivou a estudar, em profundidade, as reações de oxidação em filmes finos metálicos processados a laser. Estas camadas finas de óxido são resistentes e protetoras, evitando que outros gases contaminem a superfície do material. Os altos índices de refração e constantes dielétricas destas camadas (por exemplo a camada de TiO_2, que se forma no processamento de filmes de Ti) faz com que sejam, frequentemente, exploradas na área de tecnologia litográfica a laser. Este foi um dos principais motivos que nos levou a desenvolver, nesta Tese, um estudo detalhado deste particular processo.

2. **Controle da termotranscrição**

- **Controle paramétrico**: conforme discutiremos mais adiante, na transcrição policromática, o programa de reprodução das imagens teve que ser amplamente modificado. O objetivo é ter-se um controle mais preciso dos parâmetros operacionais, tais, como a velocidade de translação da amostra, que desejamos seja constante, permitindo-nos estudar o crescimento de camadas de óxido o mais uniformes possíveis. Nossa precupação era, entre outras, relacionar a espessura da camada de oxidação com a potência do laser.

- **Feixe laser**: utilizamos um laser de Nd:YAG (Spectra Physics, Modelo 3800 S) que quando operando em regime de modo chaveado e acionamento Q (Q-switched mode locked) gera trens de pulsos com um envelope global de 290 ns, contendo cerca de 100 pulsos em cada envelope.

- **Modelagem téorica**: onde se fez necessario, para fins de interpretação de resultados, desenvolvemos e aplicamos nosso própio modelo téorico.

- **Transcritor com base em reações termoquímicas ativadas a laser**: procedemos um estudo experimental dos efeitos envolvidos.

Consideradas as ações acima delineadas, procedemos minuncioso estudo experimental do processamento químico, assistido à laser, da superfície de um filme fino de titânio crescido sobre um substrato de vidro. O processo ocorre em presença do ar, com a indução da formação de óxidos do metal. Nosso interesse, em particular, era examinar o efeito da distribuição de temperatura na superfície, na região atingida pelo feixe, tanto sobre a variedade de óxido que se forma como sobre a espessura da camada formada.

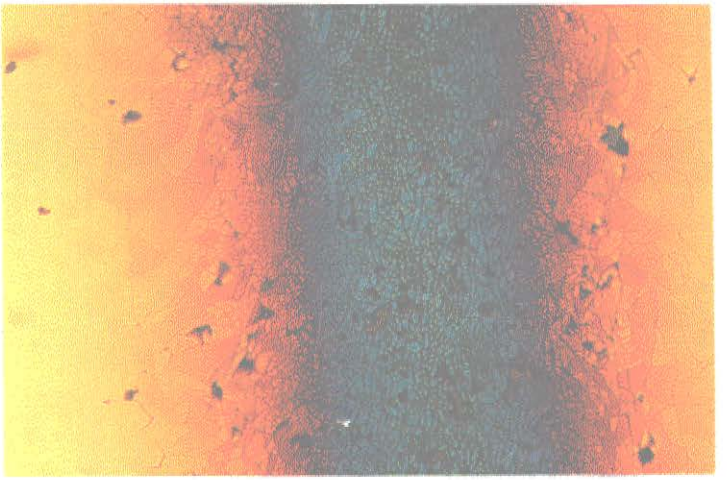
5.2 Experimento

Os alvos de titânio foram produzidos na forma de filmes finos ($\sim$ 1000Å), evaporados sobre um substrato de vidro. Estes filmes foram expostos ao feixe de um laser de Nd:YAG, que compõe o sistema 3800 S da Spectra Physics, ajustado para operar em regime Q-switched mode-locked, gerando um trem de pulsos com um envelope global $\tau_0 = 290$ ns (pulsos individuais com cerca de 100 ps). A intensidade de pico variou entre 2,2 e 3,2 MW/cm^2. A amostra foi montada em uma mesa microposicionadora com servo-motores, por nós construído (translação XY), controlado a microcomputador, e a exposição ao feixe laser deu-se em presença de ar, à pressão atmosférica. A velocidade de translação foi fixada em 2 mm/s. Várias exposições foram feitas sob diferentes condições experimentais. Formaram-se trilhas em relêvo que foram fotografadas com microscópio óptico (ampliação 125×). Os relevos foram, também, microtopografadas usando-se um

microperfilômetro da Tencor Instruments.

Um exemplo típico dos resultados obtidos está dado na Fig.5.1, onde mostramos uma foto tirada com microscopio óptico (125 $\times$) de uma das trilha formadas e, ao lado, seu microperfil transversal. Note-se a presença ao longo da trilha, de faixas paralelas, simetricamente dispostas em relação à linha central, com colorações características como segue: marron escuro ao centro, ladeada por faixas nas cores azul, violeta e vermelho - laranja (o fundo amarelo pálido, que se percebe após as referidas faixas, resulta apenas da reflexão especular da luz do microscópio pela região do filme de titânio não exposta ao laser). A Fig.5.2-**a** mostra outra trilha produzida nas mesmas condições que na Fig.5.1-**a** exceto que a intensidade do laser era menor. Note que agora a faixa central tem cor azul, tal como tinha a primeira faixa lateral que se ve na Fig.5.1-**a** e que as demais faixas sucedem-se na mesma ordem de cores que antes. Observou-se, também, nas fotos de duas outras trilhas (não mostradas na Tese) e produzidas com o laser ajustado para intensidades sucessivamente menores que as anteriores, revelam trilhas com centros violeta e vermelho-laranja. Uma análise cuidadosa destes resultados e seu confronto com o fato de que o titânio apresenta 4 variedades de óxidos (TiO_2, TiO, Ti_2O_3 e Ti_3O_5) com colorações naturais concidentes com aquelas das faixas coloridas acima descritas (vide Tabela I, no Cap. I) levou-nos a concluir que, em cada uma daquelas faixas, tinha ocorrido a formação predominante do óxido correspondente. Reforçou esta nossa conclusão o fato que levando-se em conta distribuição gaussiana de energia no feixe e correspondente efeito na distribuição de temperatura na superfície do metal, chega-se a estimativas da temperatura no centro da trilha que, em cada caso, são compativeis com a temperatura de ativação da reação de termo-oxidação que leva a formação do óxido correspondente a cor observada. (vide tabela I, Cap. I). Na verdade, já consideramos esta questão na breve resenha téorica feita no Cap I. Lá, na coluna B, da Tab. I,

(a)



(b)

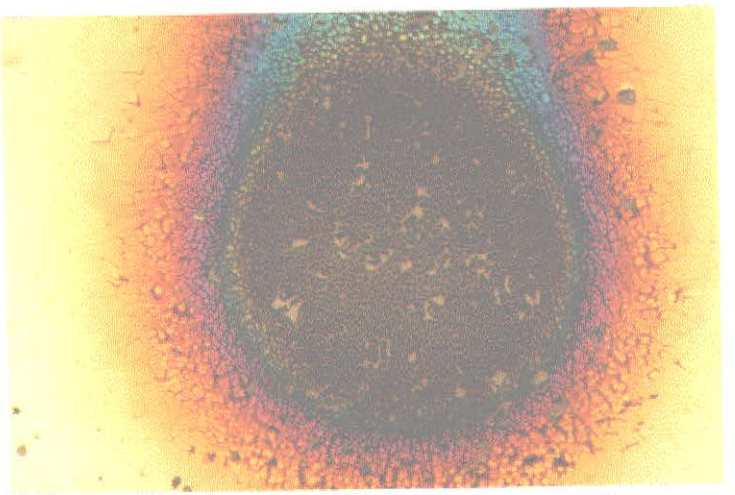


Figura 5.2: *Trilha de óxido sobre filme de Ti obtida como em na Fig. 5-1-(a) porém com uma intensidade do feixe menor* $I_0 = 3\ MW/cm^2$; *os demais parâmetros foram mantidas, inclusive* $v = 2mm/s$. *(b)- como em (a) porém com a amostra parada* ($v = 0$) *no fim da trilha: note que a pesar de* $I_0 = 3\ MW/cm^2$ *ser menor que no caso da Fig 5.1-(a), a figura exibe a mesma distribuição de cores (Vide texto para discussão e interpretação).*

fornecemos as temperaturas máximas que, segundo nossos cálculos são atingidas na região central da trilha ($|y| \leq r_0 = 0,09$mm, raio focal do feixe, sendo y a coordenada transversal) e nas regioes periféricas onde observamos cores distintas da cor presente na região central (marrom escuro), a saber, em $0,09 \leq |y| \leq 0,14$mm (onde se observou uma faixa de coloração azul) e em $0,14 \leq |y| \leq 0,15$mm (onde se observou uma faixa de coloração violeta). Na verdade, era evidente, também, na observação direta ao microscópio, ou da correspondente fotografia colorida, que havia uma região amarelo ouro difundida na borda da região central marrom escuro. As temperaturas máximas foram calculadas levando-se em conta o fato de que, em nossa montagem experimental, o alvo move-se sob o feixe, com uma velocidade de 0,2cm/s. Observa-se, analisando-se o microperfil da referida trilha (Fig. 5.1-b, a presença de uma espessura que é máxima no centro, como se esperava, e que diminui rapidamente em direção às bordas.

5.3 Considerações téoricas

O problema do crescimento de óxidos pela irradiação com laser de filmes metálicos tem merecido a atenção de vários autores [2]-[3]. Os modelos que tem sido apresentados, no entanto, são, em geral, dirigidos para situações específicas, em geral de pouca abrangência. Entre eles, o modelo de Wagner [4], um dos mais aplicados, também conhecido como modelo parabólico, descreve a cinética do processo de oxidação em filmes finos, e propõe para a taxa de variação da espessura l da camada de óxido, em função da temperatura T, na região ativa, a expressão:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{D_0}{l} exp(-T_D/T) \tag{5.1}$$

onde D_0 é uma constante tabelada [5] e T_D é uma temperatura característica dada por $T_D = E_a/R_g$ (E_a sendo energia de ativação da reação por mol e R_g a constante universal dos gases). Ambas são constantes termodifusivas relacionadas com o processamento a laser. Para ser aplicável, o modelo requer que os filmes tenham espessuras da ordem de ou superiores a 1000Å, e que as temperaturas envolvidas sejam elevadas. Como este é o caso nas reações de nosso interesse com filmes finos de Ti usaremos, na descrição do processo que consideramos a seguir, a Eq.5.1 para estimar a espessura da camada de óxido formada, pelo menos na região central do foco do feixe laser e adjacências, onde se espera sejam atingidas temperaturas de várias centenas de graus. A temperatura T na Eq.5.1 é a temperatura máxima na superfície, determinada pela intensidade do laser, pelo tempo de exposição e pelas características ópticas e térmicas da superfície irradiada. Ela resulta da solução da equação de difusão não-homogênea para o calor:

$$\nabla^2 T(\vec{r},t) - \frac{1}{\alpha}\frac{\partial T(\vec{r},t)}{\partial t} = -\frac{I(\vec{r},t)}{k} \tag{5.2}$$

e sua solução constitui um problema à parte. O conhecimento de $T(\vec{r},t)$ é fundamental para podermos usar o modelo parabólico para calcular a espessura do filme. Na Eq.5.2, no nosso caso, α é a difusividade térmica e k é a condutividade térmica do Ti e $I(\vec{r},t)$ descreve um feixe gaussiano, num laser de Nd:YAG, operando em regime Q-switched, mode-locked, com envelope de pulso de 290ns.

Antes de abordar o problema geral (3D), conseguimos obter uma expressão análitica para a temperatura na superfície, no caso em que a redução unidimensional é válida. Assim, com base no modelo cinético parabólico para a reação termo-química envolvida, calculamos a taxa de crescimento (variação da espessura) para uma dada intensidade do laser e, a partir daí, qual a espessura atingida após um dado tempo de exposição (determinado pela velocidade de translação da amostra sob o foco do laser).

Admitindo que a taxa de crescimento seja tal que a espessura $l(t)$ do filme não ultrapasse um valor final l_{max} para o qual ainda se mantenha válida a hipótese de que o filme de óxido é térmicamente fino ($l_{max}^2 \ll d_0^2 = 4\alpha_0\tau_0$, d_0 sendo o comprimento de penetração térmica, α_0 a difusividade térmica do óxido e τ_0 duração do pulso) foi-nos possível elaborar este modelo unidimensional para o crescimento do filme. Para calcular analíticamente a temperatura T(z,t), que resulta do aquecimento do filme com o laser pulsado de Nd:YAG, levando-se em conta os efeitos do crescimento simultâneo da camada de óxido, tivemos que resolver o seguinte sistema de equações diferenciais;

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} = \alpha_1 \frac{\partial^2 T_1}{\partial z^2} \quad \text{para } 0 \leq z \leq h \tag{5.3}$$

$$\frac{\partial T_2}{\partial t} = \alpha_2 \frac{\partial^2 T_2}{\partial z^2} \quad \text{para } h \leq z \leq h' \tag{5.4}$$

com as seguintes condições de contorno :

$$\frac{\partial T_1(0,t)}{\partial z} = -\frac{A(l)I(t)}{k_1} \tag{5.5}$$

com $I(t) = I_0\tau_0 \sum_{m=0}^{\infty} \delta(t - m\tau)$, que descreve a incidência periódica dos pulsos com frequência f. I_0 é a intensidade de pico, τ_0 largura do pulso, τ é o inverso da frequência de repetição f, t o tempo de exposição a um trem com m pulsos.

$$k_1 \frac{\partial T_1(h,t)}{\partial z} = k_2 \frac{\partial T_2(h,t)}{\partial z} \tag{5.6}$$

$$\frac{\partial T_2(h',t)}{\partial z} = 0 \tag{5.7}$$

$$T_1(z,0) = T_2(z,0) = T_H \tag{5.8}$$

$$T_1(h,t) = T_2(h,t) \tag{5.9}$$

Nessas equações, o índice 1 refere-se ao filme metálico e o índice 2 ao substrato, α representa a difusividade térmica, k a condutividade térmica, T a temperatura, h a espessura do filme metálico; (ḣ-h) = b é a espessura do substrato, T_H a temperatura ambiente. Resulta, então, para a temperatura no filme fino, à profundidade z, no instante t a expressão:

$$T_1(z,t) = T_H + \frac{I_0 \tau_0 \alpha_1}{(h + b\sqrt{\alpha_1/\alpha_2})} \sum_{m=0}^{\infty} A_m(l)\theta_3(z\pi/2h, e^{-\frac{\pi^2(t-m\tau)}{(h/\sqrt{\alpha_1}+b/\sqrt{\alpha_2})^2}})\theta(t-m\tau) \tag{5.10}$$

Aqui, θ_3 é a função de Teta de Jacobi,

$$\theta_3(\frac{x}{2}, e^{-y}) = 1 + 2\sum_{n=1}^{\infty} e^{-n^2 y} cos(nx)$$

e θ é a função de Heaviside

$$\theta(x - x_0) = \left\{ \begin{array}{ll} 1 & \text{se x} \geq x_0 \\ 0 & \text{se x} < x_0 \end{array} \right\}$$

O coeficiente A_m tem a forma:

$$A_m = A(l(m\tau)) \; com \; A_0 = A(0)$$

onde $l(m\tau)$ é a espessura do filme de óxido após m pulsos e sendo

$$A(l(t)) = 1 - (1 - A_0)e^{-2\beta_0 l(t)}$$

Aqui A_0 é a absortividade do titânio na ausência do óxido e β_0 o coeficiente de absorção óptica do óxido.

Nessas condições, a aplicação do modelo parabólico, dada pela Eq. 5.1, para a taxa de oxidação, resultante da reação termoativada induzida pelo aquecimento a laser, fornece:

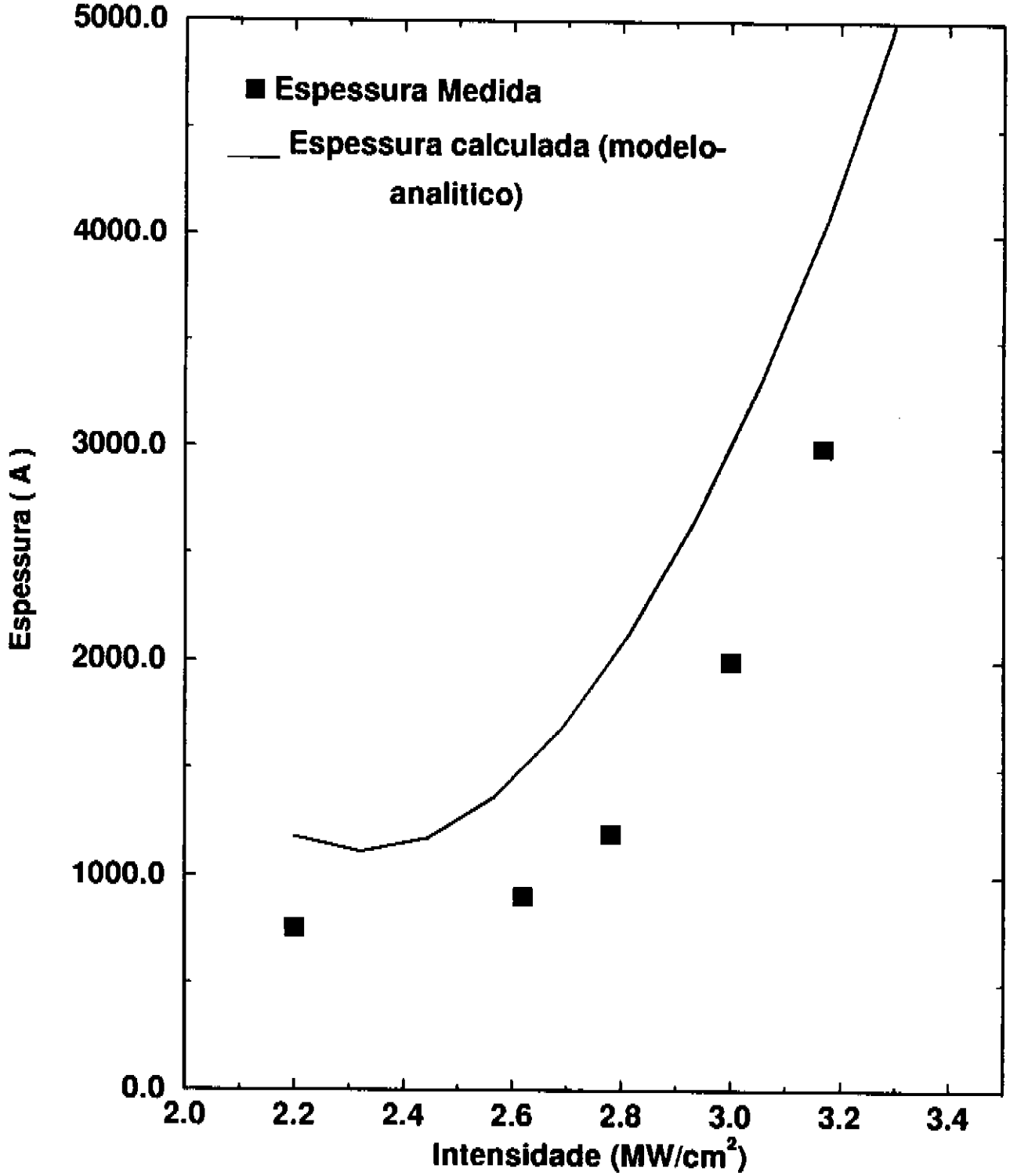


Figura 5.3: *Variação da espessura máxima do filme de óxido crescido na superfície do filme de Ti com a intensidade de pico (I_0) do laser. A linha contínua é o resultado dos cálculos com o modelo descrito na sec.5.2. Os pontos (■) são resultado de nossas medidas experimentais. A escala superior indica as temperaturas máximas na superfície(no foco do feixe do laser) correspondentes às intensidades de pico do laser, na escala inferior.*

$$l^2 = 2D_0 \int_0^t dt_1 \exp\left(- \frac{T_D}{T_H + \frac{I_0 \tau_0}{[(h/\alpha_1)+(b/\sqrt{\alpha_1\alpha_2})} \sum_{m=0}^{\infty} A_m(l)\theta_3(0, e^{-\frac{\pi^2(t_1-m\tau)}{(h/\sqrt{\alpha_1}+b/\sqrt{\alpha_2})^2}})\theta(t_1 - m\tau)} \right) \tag{5.11}$$

Resolvemos, neste ponto, confrontar nossos cálculos para a espessura do filme com os valores que determinamos experimentalmente. Nosso experimento, descrito da Sec 5.1, satisfaz as condições de validade da aplicação do modelo unidimensional acima, justificando nossa comparação. Os cálculos com a Eq.5.11, aplicados ao presente caso (filme de titânio suportado em substrato de vidro), dão para a espessura máxima do filme de óxido de titânio os valores que estão mostrados na Fig.5.3 (linha contínua). Os valores experimentais, lá indicados, mostram que há uma concordância geral bastante boa, validando assim o nosso modelo teórico (modelo parabólico modificado pela consideração da influência do crescimento do filme, inclusive os efeitos do substrato).

Queremos aqui ressaltar a importância da expressão dada pela Eq.5.11, que se aplica ao processo de oxidação termo-induzida a laser de um filme fino metálico suportado num substrato. Trata-se de um modelo que leva em conta explicitamente a influência deste último na determinação final da temperatura na superfície do metal e seu desenvolvimento representa parte de nosso esforço para obter-se uma descrição mais adequada da taxa de crescimento do filme de óxido no caso de filmes metálicos suportados.

As Eqs. 5.10 e 5.11 estão sendo, tanto quanto o pudemos verificar, apresentadas pela primeira vez, e generalizam uma formulação anterior [7] proposta para descrever o

caso da irradiação de lâminas metálicas (auto-suportadas i.e. sem substrato) [6]-[8].

Vamos, a seguir, considerar o problema na sua formulação mais geral.

5.4 Modelização da termoxidação induzida pelo aquecimento a laser de um sólido.

O tratamento geral do problema em questão é particularmente complexo. Uma das principais causas desta complexidade é o fato que os mecanismos físicos que operam determinando a eficiência do acoplamento radiação-sólido para fins de aquecimento(fração da energia incidente convertida em calor) e sua distribuição pelo sólido a partir de uma captura essencialmente superfícial no metal, (mas influenciado pelo filme de óxido a medida que cresce) são, esses mecanismos, fortemente regulados pelos parâmetros ópticos e térmicos dos materiais envolvidos os quais são dependentes da temperatura. Isto torna o problema matematicamente não-linear e retira qualquer possibilidade de tratamento analítico, mesmo nas condições mais simples, devendo-se buscar desenvolver algoritmos adequados de solução numérica para o problema.

Na presente seção, descreveremos um modelo computacional específico por nós desenvolvido este trabalho, para tratar o problema associado ao processamento de materiais finos, em regime de aquecimento não linear, a laser pulsado, e o correspondente crescimento do filme óxido na superfície do material. Nessa formulação, decidimos enfrentar o problema da forma mais completa possível, procurando evitar quaisquer aproximações 'a priori'.

Nos cálculos apresentados na seção anterior, desenvolvemos um modelo simplificado, analítico, para descrever o aquecimento a laser de filmes finos de Ti. O presente modelo leva em conta várias características diferenciadoras em relação aos existentes na literatura, (na sua maioria ignorados, mesmo no nosso modelo anterior), como segue:

- considera filmes e substratos com quaisquer espessuras (lá assumimos que o filme de óxido era térmicamente fino $l^2_{max} \ll d_0^2 = 4\alpha_0\tau_0$, d_0 sendo o comprimento de penetração térmica, α_0 a difusividade térmica do óxido e τ_0 duração do pulso).

- considera uma formulação tridimensional, e obtem a expressões para a temperatura, taxa de crescimento e espessura do filme de óxido, em função de parâmetros experimentais, tais como frequência e potência do laser, duração do pulso, velocidade de deslocamento da amostra, etc.

- dá tratamento matemático não-linear ao problema tendo em vista que:

  A fração da intensidade do feixe efetivamente absorvida, e convertida em calor, varia com o aquecimento que produz (R e α dependem de T)

  Os parâmetros térmicos que intervem na equação de difusão de calor são, também, por sua vez, explicitamente, dependentes da temperatura;

- a equação de calor não-linear proposta, leva em conta a excitação por pulsos periódicos, com frequência de repetição f

- foi devidamente considerado o deslocamento da amostra (velocidade constante).

- os efeitos sobre o aquecimento devidos à camada de óxido em crescimento foram considerados, na fonte de calor, através do fator $(A(l) = 1 - R(l))$.

- admite condições de contorno movéis(fronteiras variáveis com o tempo)
- incluie o efeito de perdas térmicas no sistema; dentre elas, considera, explicitamente, as perdas por radiação térmica, pelas fronteiras do sólido.

A implementação matemática de um modelo físico que incluisse todas estas características levou-nos à obtenção de um sistema de equações acopladas que exigiram um sofisticado tratamento numérico. Para isso, desenvolvemos um algorítmo computacional e o correspondente programa com base no método de diferenças finitas, acomodando todas as características e exigências físicas do modelo, e operando com estabilidade númerica adequada e com tempos de computação (CPU) aceitáveis, se levamos em conta a grande complexidade numérica do problema. O algorítmo foi otimizado para uso numa estação de trabalho SPARC SUN II.

5.5 Características gerais do problema tratado

Em suas feições gerais o problema que consideramos envolve: uma amostra sólida, que se desloca com velocidade constante v_x, é aquecida por um feixe laser pulsado estacionário; a amostra é irradiada com um feixe pulsado com diâmetro de 1mm, gerado pela operação do laser(Nd:YAG) em regime Q-switched mode-locked o que produz um trem de pulsos com um envelope global de 290 ns. A distribuição espacial do laser é gaussiana e com uma função temporal retangular. A refletividade R, que depende da espessura da camada de óxido, e a absorção ótica no material variam com a temperatura. Por sua vez os parâmetros térmicos do material, a saber, capacidade calorifica molar (C_p), condutividade térmica (k), difusividade térmica (α) e a densidade (ρ), também

variam à medida que a superfície se aquece. Há necessidade de se levar em conta, também, o fluxo de calor do filme metálico para o interior do substrato, o que pode influenciar significativamente a temperatura na superfície do metal, local onde ocorre a reação de termo-óxidação (produção do filme de óxido metálico).

5.6 Desenvolvimento do modelo e sua formulação matemática

O calor gerado num sólido é transportado de um ponto a outro por um processo de difusão térmica que, segundo a teoria de Fourier, obedece a equação:

$$\nabla \cdot \vec{J}(\vec{r},t) + \rho C_p \frac{\partial T(\vec{r},t)}{\partial t} = I(\vec{r},t) \tag{5.12}$$

Aqui $\vec{J}(\vec{r},t)$ é o fluxo de calor, i.e. a energia térmica que atravessa uma área unitaria, por unidade de tempo, $T(\vec{r},t)$ é a distribuição de temperatura no material, ρ C_p é a sua capacidade calorífica por unidade de volume e $F(\vec{r},t)$ o termo que expressa o balanço térmico, i.e. é a energia disponível, por unidade de volume e por unidade de tempo no sólido (termo de fonte), após dedução das eventuais perdas.

Segundo a teoria de Fourier $\vec{J}(\vec{r},t) = -k\nabla T(\vec{r},t)$, sendo k a condutividade térmica do material. Somente nos casos em que k é constante (independente de

T), é que podemos escrever

$$\nabla^2 T(\vec{r},t) + \frac{\rho C_p}{k}\frac{\partial T(\vec{r},t)}{\partial t} = \frac{I(\vec{r},t)}{k} \tag{5.13}$$

Caso contrário, deve-se usar a Eq.5.12, o que faremos. Além disso, é preciso considerar que em nosso experimento a amostra se movimenta na direção x com velocidade v_x. Usando-se a relação:

$$\frac{dT}{dt} = v_x\frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial T}{\partial t} \tag{5.14}$$

chega-se, a partir da Eq 5.12 à:

$$\rho C_p(\frac{dT_1}{dt} - v_x\frac{\partial T_1}{\partial x}) = \vec{\nabla}\cdot(k\vec{\nabla}T_1) + I(\vec{r},t) - P(\vec{r},t) \tag{5.15}$$

Aqui T_1 é a temperatura na superfície do filme metálico e $P(\vec{r},t)$ representa as perdas de calor pela radiação (tipo corpo negro) e $I(\vec{r},t)$ descreve a fonte de calor, então:

$$P(\vec{r},t) = \frac{\varepsilon\sigma(T_1^4(\vec{r},t) - T_H^4)}{\Delta z} = \frac{P_1(\vec{r},t)}{\Delta z} \tag{5.16}$$

sendo T_H a temperatura ambiente, ε a emissividade do Titânio, σ a constante de Stefan-Boltzman, Δz a espessura da camada superfícial dentro da qual a temperatura, no elemento de volume $\Delta x \Delta y \Delta z$, em torno do ponto $\vec{r}(x,y,0)$ na superfície do sólido, tem, no instante t, o mesmo valor $T_1(\vec{r},t)$. A Eq. 5.16 expressa o fato que em torno de (x,y,z), o sólido emite, através do elemento de área ΔS da superfície, durante o intervalo Δt, a energia $\Delta E = P_1(\vec{r},t)\Delta S \Delta t$, de acordo com a definição dada acima de $P_1(\vec{r},t)$. Esta energia estava localizada no elemento de volume $\Delta V = \Delta S \Delta z$. Portanto, a densidade de potência reemitida termicamente pelo sólido, no elemento de volume à temperatura $T_1(x,y,z,t)$, no instante t, vale:

$$P(\vec{r},t) = \frac{\Delta E}{\Delta V \Delta t} = \frac{P_1(\vec{r},t)\Delta S \Delta t}{\Delta S \Delta z \Delta t} = \frac{P_1(\vec{r},t)}{\Delta z}$$

A Eq.5.15 descreve, no nosso modelo, a difusão de calor absorvido na amostra a partir do aquecimento a laser. Claro que, per si não descreve o nosso fenômeno de oxidação sob estudo. É preciso complementá-la com uma relação para a taxa de crescimento (lei parabólica) Eq. 5.1. As equações 5.1-5.15 nós dão uma descrição completa dentro do modelo visualizado, da produção de um filme fino em uma atmosfera oxidante, via aquecimento a laser. Formam um conjunto de equações acopladas que deverão, em

cada caso, ser resolvidas autoconsistentemente, para se obter a correspondente espessura do filme de óxido e a distribuição de temperatura.

Na solução da Eq. 5.15 devemos considerar as características do termo de fonte I(x,y,z,t). Este termo inclui de forma crítica a variação contínua, e acoplada, dos parâmetros ópticos do filme (refletividade e coeficiente de absorção). Em termos gerais tem-se:

$$I(\vec{r},t) = \beta I(t) A(l) exp(-\frac{(x-x_0)^2}{r_0^2} - \frac{(y-y_0)^2}{r_0^2} - \beta z) \tag{5.17}$$

onde (x_0,y_0) localiza o ponto de incidencia na partida do laser e onde β é o coeficiente de absorção de radiação do metal. A intensidade I(t) no caso de um trem de pulsos tem a forma:

$$I(t) = I_0 \tau_0 \sum_{m=0}^{\infty} \delta(t - m\tau) \tag{5.18}$$

A Eq. 5.18, descreve de fato, a incidência periódica dos pulsos com frequência f. I_0 é a intensidade de pico, τ_0 largura do pulso, τ é o inverso da frequência de repetição f, t o tempo de exposição a um trem com m pulsos. A função temporal ("top hat") foi definida como:

$$\delta(t - m\tau) = \left\{ \begin{array}{ll} 0 & \text{t-m}\tau < -1/2\eta \\ \eta & -1/2\eta < t - m\tau < 1/2\eta \\ 0 & \text{t-m}\tau > 1/2\eta \end{array} \right\} \tag{5.19}$$

onde $\eta = 1/\tau_0$. Na Eq.5.17 a função $A(l)$ descreve a absortividade do filme de óxido que varia continuamente com o aumento de sua espessura l. Se $R(l)$ representa a correspondente refletividade, então vale a relação

$$A(l) = 1 - |R(l)|^2 \tag{5.20}$$

onde [10],

$$R(l) = \frac{\zeta e^{-2i\psi} + \vartheta}{e^{-2i\psi} + \zeta\vartheta} \tag{5.21}$$

sendo $\psi = \frac{wl}{c}\sqrt{\epsilon}$, $w = 2\pi\nu$, $\sqrt{\epsilon} = n_1 + i\kappa_1$

$$\zeta = \frac{1-\sqrt{\epsilon}}{1+\sqrt{\epsilon}} \tag{5.22}$$

$$\vartheta = \frac{\zeta - \varrho}{\zeta\varrho - 1} \tag{5.23}$$

$$1 - \varrho^2 = A_0 \tag{5.24}$$

e:

ν = é a frequência de onda da radiação incidente $w = 2\pi\nu$

l= é a espessura da camada de óxido formada

Nas expressões acima n_1 e κ_1 são as constantes ópticas do metal(Ti) (índice de refração e o coeficiente de extinção, respetivamente).

A temperatura $T_2(\vec{r}, t)$ no substrato (vidro) é determinada por:

$$\rho C_p(\frac{\partial T_2(\vec{r},t)}{\partial t} - v_x\frac{\partial T_2(\vec{r},t)}{\partial x}) = \nabla(k_2(T_2(\vec{r},t))\nabla T_2(\vec{r},t)) \tag{5.25}$$

Reiteramos aqui a configuração assumida em nosso modelo: um filme fino metálico (titânio, por exemplo) está suportado por um substrato (vidro, em nosso caso). No filme a temperatura é designada por $T_1(\vec{r},t)$ e a fonte de aquecimento é o laser. No substrato a temperatura é designada por $T_2(\vec{r},t)$ e não há fonte de calor (aquecimento por difusão térmica apenas, do filme para o substrato). Na superfície do filme metálico desenvolve-se uma reação de termo-oxidação induzida a laser que cria um filme de óxido metálico que cresce continuamente. Neste filme fino de óxido, assume-se que em cada ponto a temperatura é a mesma do ponto correspondente na superfície do metal.

5.7 Implementação numérica do modelo matemático

As equações 5.1 e 5.15 a 5.25 são equações diferenciais tipo parabólicas não-lineares que, em geral, não tem solução analítica. Procurando obter uma solução aproximada o mais diretamente possível, desenvolvemos um esquema numérico explorando novos algoritmos de cálculo, bem como os programas computacionais correspondentes.

Como já observamos anteriormente, neste sistema de equações figuram a condutividade térmica, a difusividade e a capacidade calorífica, todas elas funções da temperatura, realçando o carater não-linear do problema do crescimento a laser de um

filme fino.

Nossa opção metodológica de cálculo foi o método das diferenças finitas [11]-[12] pela sua maior adequação do problema em questão, (difusão de calor e taxa de oxidação termoquímica) tendo em vista a consideração de uma grade de malhas espaço-temporais. Nossos cálculos mostram que, em termos de convergência e estabilidade, o esquema númerico escolhido para implementação do método das diferenças finitas mostrou-se plenamente adequado. Em termos gerais tomam-se as funções, calculam-se seus valores em intervalos temporais e espaciais bem definidos, (grades tri-dimensionais) observando-se nas fronteiras as condições de contorno pertinentes. Em nosso modelo a função temperatura local assume valores T(x_i, y_j, z_k, t_n) nos elementos da grade tridimensional em que dividimos a região ocupada pelo filme metálico, com dimensões $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ e Δt . Os valores assumidos na malha espacial foram $\Delta x = 3cm/100$, $\Delta y = 2cm/80$, e Δz=$0.01cm/10$ no filme fino e $\Delta z = 0,1cm/10$ no substrato. Para o intervalo temporal tomamos $\Delta t = 1seg/1000$. A temperatura é avaliada a cada intervalo Δt, i.e. nos instantes $t_n = n\Delta t$ produzindo valores $T_1(x_i, y_j, z_k, t_n)$, que, designamos abreviadamente por T^n_{1ijk} (temperatura no filme) (Note-se que $x_i = i\Delta x$, $y_j = j\Delta y$, $z_k = k\Delta z$ e $t_n = n\Delta t$). As condições de contorno e as condições iniciais a que nos referimos anteriormente são (Observe-se a notação $T_{ix} = \frac{\partial T_i}{\partial x}$, i=1,2);

- $T_1(x, y, z, 0) = T_2(x, y, z, 0) = T_H$ (temperatura inicial)
- O fluxo de calor através das fronteiras laterais da amostra é nulo, isto é $T_x(x, y, z, t) = 0$ nos planos x=0, $x = x_0$, y=0 e $y = y_0$, onde T_x é $T_{1x}(x, y, t)$ na amostra metálica e $T_{2x}(x, y, z, t)$ no substrato
- As condições de contorno na interface filme-substrato são:

$k_1(T_1)T_{1z}(x,y,h,t) = k_2(T_2)T_{2z}(x,y,h,t)$ e

$T_1(x,y,h,t) = T_2(x,y,h,t)$

onde k_1 e k_2 são, respectivamente, as condutividades térmicas do filme e do substrato e h é a espessura do filme metálico.

- O fluxo de calor na base substrato (z=h') é nulo

  $T_{2z}(x,y,h',t) = 0$

Explorando o chamado esquema explicito, em forma discretizada (diferenças finitas), nosso sistema de equações diferenciais acopladas se escreve:

$$\begin{aligned}\frac{T^{n+1}_{1ijk} - T^{n}_{1,ijk}}{\Delta t} = & \frac{\frac{\alpha_{1,i+1,j,k}+\alpha_{1,i,j,k}}{2}(T^n_{1,i+1,j,k} - T^n_{1,i,j,k})}{(\Delta x)^2} + \frac{\frac{\alpha_{1,i,j,k}+\alpha_{1,i-1,j,k}}{2}(T^n_{1,i-1,j,k} - T^n_{1,i,j,k})}{(\Delta x)^2} + \\ & + \frac{\frac{\alpha_{1,i,j+1,k}+\alpha_{1,i,j,k}}{2}(T^n_{1,i,j+1,k} - T^n_{1,i,j,k})}{(\Delta y)^2} + \frac{\frac{\alpha_{1,i,j,k}+\alpha_{1,i,j-1,k}}{2}(T^n_{1,i,j-1,k} - T^n_{1,i,j,k})}{(\Delta y)^2} + \\ & + \frac{\frac{\alpha_{1,i,j,k+1}+\alpha_{1,i,j,k}}{2}(T^n_{1,i,j,k+1} - T^n_{1,i,j,k})}{(\Delta z)^2_1} + \frac{\frac{\alpha_{1,i,j,k}+\alpha_{1,i,j,k-1}}{2}(T^n_{1,i,j,k-1} - T^n_{1,i,j,k})}{(\Delta z)^2_1} + \\ & + v_x(\frac{T^n_{1,i+1,j,k} - T^n_{1,i-1,j,k})}{2\Delta x} + \Delta t(I(\vec{r},t)) - P(\vec{r},t)\end{aligned} \tag{5.26}$$

Para simplificar, definamos as quantidades $\mathcal{A}, \mathcal{B}, \mathcal{D}, \mathcal{E}, \mathcal{F}, \mathcal{G}$ como:

$$\mathcal{A} = \frac{\alpha_{1,i+1,j,k} + \alpha_{1,i,j,k}}{2}(T^n_{1,i+1,j,k} - T^n_{1,i,j,k}) \tag{5.27}$$

$$\mathcal{B} = \frac{\alpha_{1,i,j,k} + \alpha_{1,i-1,j,k}}{2}(T^n_{1,i-1,j,k} - T^n_{1,i,j,k}) \tag{5.28}$$

$$\mathcal{C} = \frac{\alpha_{1,i,j+1,k} + \alpha_{1,i,j,k}}{2}(T^n_{1,i,j+1,k} - T^n_{1,i,j,k}) \tag{5.29}$$

$$\mathcal{D} = \frac{\alpha_{1,i,j,k} + \alpha_{1,i,j-1,k}}{2}(T^n_{1,i,j-1,k} - T^n_{1,i,j,k}) \tag{5.30}$$

$$\mathcal{E} = \frac{\alpha_{1,i,j,k+1} + \alpha_{1,i,j,k}}{2}(T^n_{1,i,j,k+1} - T^n_{1,i,j,k}) \tag{5.31}$$

$$\mathcal{F} = \frac{\alpha_{1,i,j,k} + \alpha_{1,i,j,k-1}}{2}(T^n_{1,i,j,k-1} - T^n_{1,i,j,k}) \tag{5.32}$$

$$\mathcal{G} = v_x(\frac{T^n_{1,i+1,j,k} - T^n_{1,i-1,j,k})}{2\Delta x}) \tag{5.33}$$

Para a fonte de calor(laser) temos:

$$F(\vec{r},t) = \frac{2I_0\tau_0}{\Delta z_1 \rho Cp}\sum_{m=0}^{\infty} A(l(m\tau))\delta(t - m\tau)exp(-\frac{(x-x_0)^2}{r_0^2} - \frac{(y-y_0)^2}{r_0^2} - \beta z) \tag{5.34}$$

que na forma discretizada fica

$$F(\vec{r},t) = \frac{2I_0\tau_0}{\Delta z_1 \rho Cp}\sum_{m=0}^{\infty} A(l(i,j,k))\delta(t_n - m\tau)exp(-\frac{(i\Delta x - x_0)^2}{r_0^2} - \frac{(j\Delta y - y_0)^2}{r_0^2} - \beta k\Delta z)$$

Para as perdas temos, discritizadando a Eq.(5.16)

$$P(\vec{r},t) = \frac{2\sigma\epsilon_{Ti}}{\rho C_p \Delta z_1}((T^n_{1,i,j,k})^4 - T_H^4) \tag{5.35}$$

Podemos, finalmente, expressar T^{n+1}_{1ijk} na forma:

$$T^{n+1}_{1ijk} = T^n_{1,ijk} + \frac{\Delta t}{(\Delta x)^2}(\mathcal{A}+\mathcal{B}) + \frac{\Delta t}{(\Delta y)^2}(\mathcal{C}+\mathcal{D}) + \frac{\Delta t}{(\Delta z)_1^2}(\mathcal{E}+\mathcal{F}) + \\ +\Delta t(\mathcal{G}) + \Delta t(F(\vec{r},t)) - P(\vec{r},t) \tag{5.36}$$

As expressões para a temperatura T_2 no substrato são similares às relações acima, e se obtem trocando $T^n_{1,i,j,k}$ por $T^n_{2,i,j,k}$ e fazendo o termo de fonte nulo (já que não temos fonte de calor no substrato). Resulta:

$$T^{n+1}_{2ijk} = T^n_{2,ijk} + \frac{\Delta t}{(\Delta x)^2}(\mathcal{H}+\mathcal{I}) + \frac{\Delta t}{(\Delta y)^2}(\mathcal{J}+\mathcal{K}) + \frac{\Delta t}{(\Delta z_2)^2}(\mathcal{L}+\mathcal{M}) + \\ +\Delta t(\mathcal{N}) \tag{5.37}$$

Aqui, temos:

$$\mathcal{H} = \frac{\alpha_{2,i+1,j,k} + \alpha_{2,i,j,k}}{2}(T^n_{2,i+1,j,k} - T^n_{2,i,j,k}) \tag{5.38}$$

$$\mathcal{I} = \frac{\alpha_{2,i,j,k} + \alpha_{2,i-1,j,k}}{2}(T^n_{2,i-1,j,k} - T^n_{2,i,j,k}) \tag{5.39}$$

$$\mathcal{J} = \frac{\alpha_{2,i,j+1,k} + \alpha_{2,i,j,k}}{2}(T^n_{2,i,j+1,k} - T^n_{2,i,j,k}) \tag{5.40}$$

$$\mathcal{K} = \frac{\alpha_{2,i,j,k} + \alpha_{2,i,j-1,k}}{2}(T^n_{2,i,j-1,k} - T^n_{2,i,j,k}) \tag{5.41}$$

$$\mathcal{L} = \frac{\alpha_{2,i,j,k} + \alpha_{2,i,j,k}}{2}(T^n_{2,i,j,k+1} - T^n_{2,i,j,k}) \tag{5.42}$$

$$\mathcal{M} = \frac{\alpha_{2,i,j,k} + \alpha_{2,i,j,k-1}}{2}(T^n_{2,i,j,k-1} - T^n_{2,i,j,k}) \tag{5.43}$$

$$\mathcal{N} = v_x(\frac{T^n_{2,i+1,j,k} - T^n_{2,i-1,j,k}}{2\Delta x}) \tag{5.44}$$

Na interface entre o filme fino metálico e substrato foram observadas as condições de contorno associadas à conservação de energia(fluxo térmico) e continuidade da temperatura, a saber, respectivamente:

$$k_1(T_1)\frac{T^n_{1,i,j,k+1} - T^n_{1,i,j,k-1}}{2\Delta z_1} = k_2(T_2)\frac{T^n_{2,i,j,k+1} - T^n_{2,i,j,k-1}}{2\Delta z_2} \tag{5.45}$$

$$T^n_{1,i,j,k} = T^n_{2,i,j,k-1}$$

Por outro lado, usando a Eq.5.1, temos para a função que dá espessura local de camada de óxido a expressão discretizada:

$$l^{n+1}_{i,j,k} = \sqrt{(2(d_0)\Delta t)exp(-T_D/T_{1,i,j,k}) + (l^n_{i,j,k})^2} \tag{5.46}$$

Nas equações anteriores introduzimos os símbolos

$$\alpha^n_{i,j,k} = \alpha(T^n_{i,j,k}) = \alpha(T(x_i, y_j, z_k, t_n))$$

e representam os valores da difusividade térmica no centro das malhas usadas para a discretização do sólido, no metodo de diferenças finitas. O sistema de equações algébricas simultâneas acopladas Eq.5-36 com (Eq.5-37-5.46), sujeito as condições iniciais e de contorno mencionadas anteriormente, tem em comum a presença das incógnitas $T_1(x, y, z, t), T_2(x, y, z, t)$ e $l(x, y, z, t)$ em cada ponto do sólido. A forma discretizada explorou a formulação de diferenças finitas mas o sua resolução, númerica pressupõe que se possa estabelecer e implementar um algoritmo que discipline um procedimento computacional adequado (estável e convergente). O ponto de partida é o conhecimento dos valores iniciais das variáveis relevantes ($T_H, \alpha(T_H)$, etc.) bem como o conhecimento das funções que nos dão como variam com T todos os parâmetros térmicos e ópticos envolvidos. Temos, também, que utilizar a expressão explícita da dependência espacial e temporal do pulso (e, portanto, da fonte de calor). A partir destas informações, o uso do modelo acima delineado nos permitirá determinar para cada célula centrada em (x_i, y_j, z_k), em cada instante subsequente $t_n = t_0 + n\Delta t$, os valores de $T_1(x_i, y_j, z_k, t_n)$ e $l(x_i, y_j, z_k)$, autoconsistentemente, em função dos valores calculados no instante anterior.

A Fig.5.4 esboça a configuração de coordenadas utilizadas. Com ela, o algorítmo computacional que desenvolvemos foi implementado sobre a grade de malhas nodais esquematizada na Fig.5.5.

A implementação computacional de nossa solução númerica segue o diagrama de fluxo dado na Fig. 5.6. Com os valores da T_1 e l, a cada passo, são calculados parâmetros

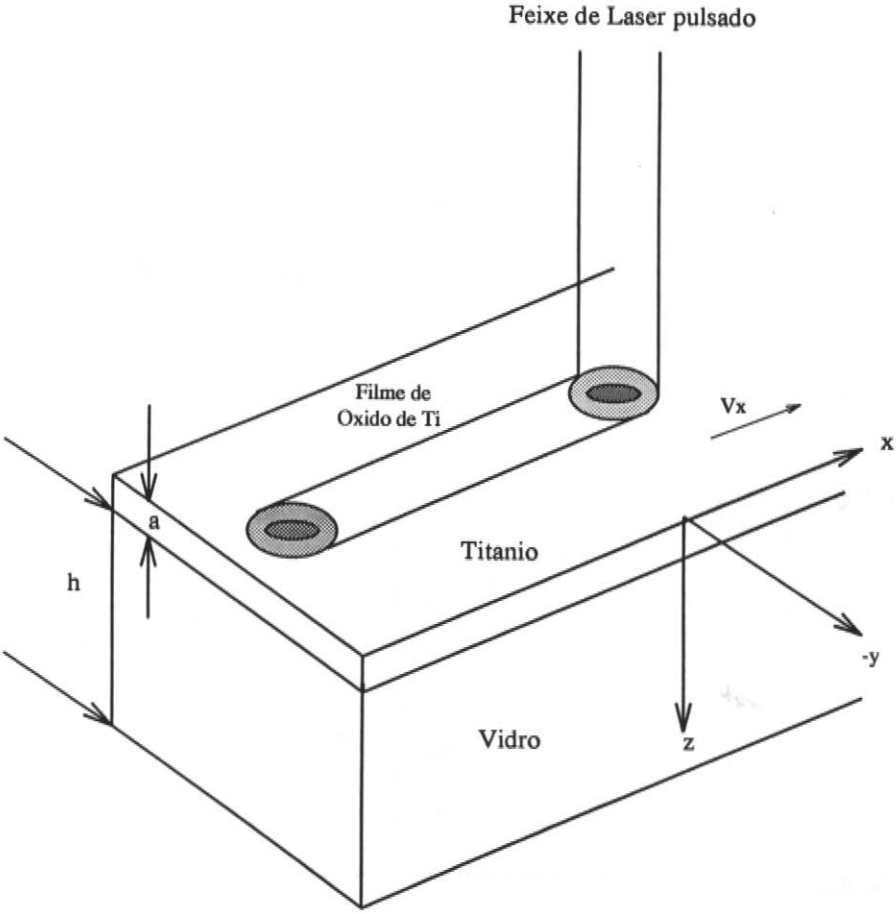


Figura 5.4: *Esquema representativo do diagrama experimental proposto*

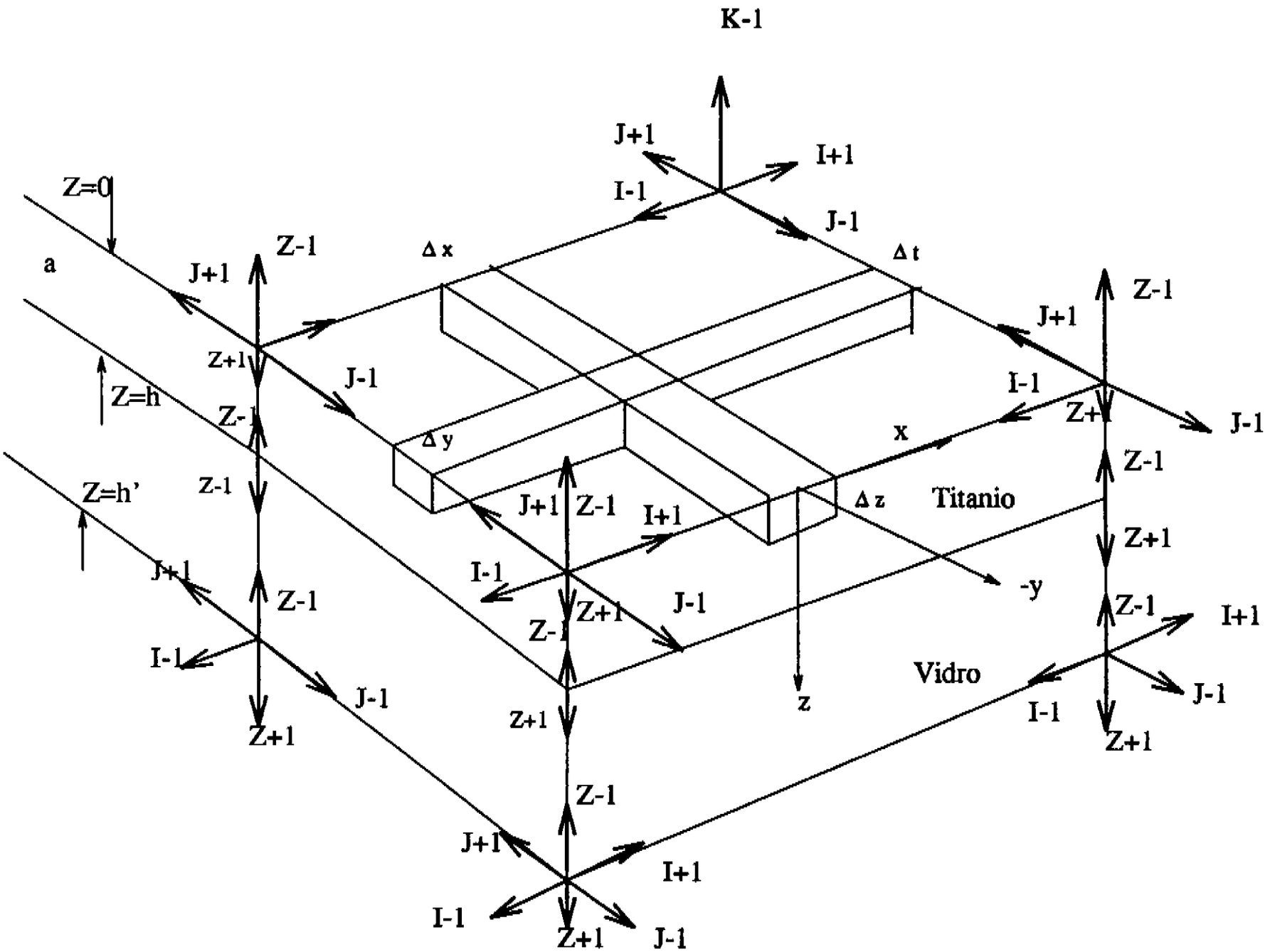


Figura 5.5: *Esquema representativo dos pontos nodais axiais (coordenadas x, y, z) na malha espaço temporal*

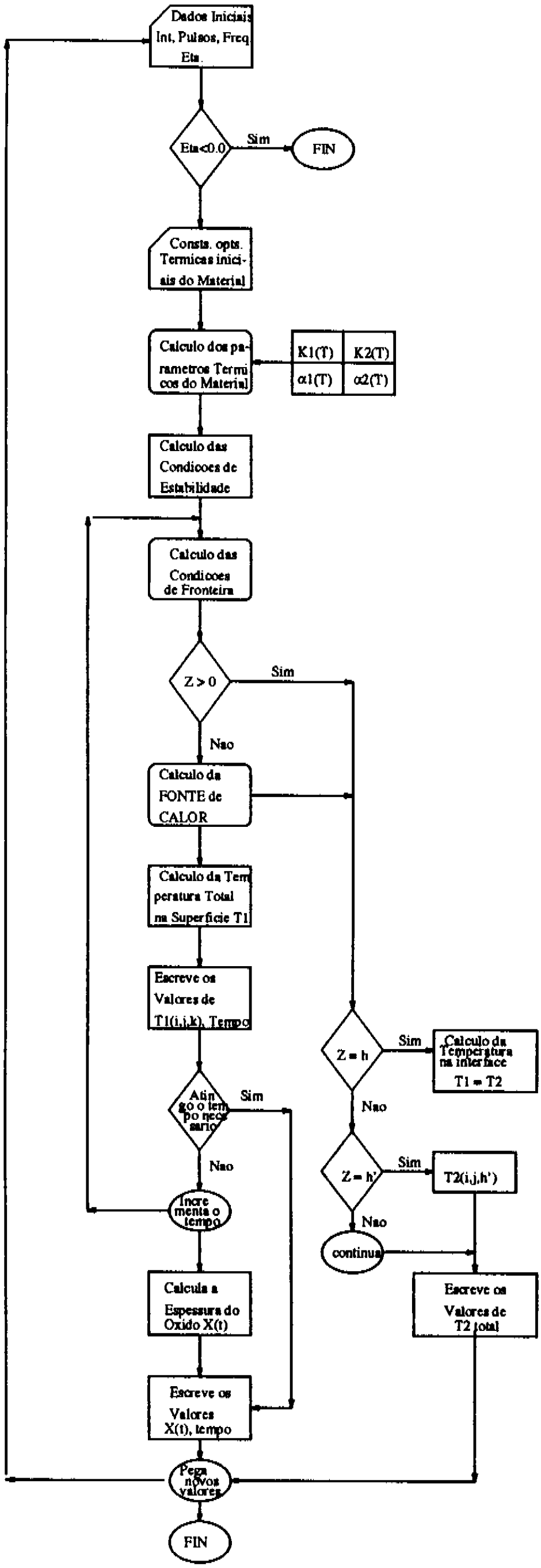


Figura 5.6: *Diagrama de fluxo representativo do programa que implementa o algoritmo numérico para o modelo desenvolvido neste trabalho de Tese*

físicos envolvidos no aquecimento a laser (o esquema permite, por exemplo introduzir, de maneira direta, as funções que descrevem suas variações com a temperatura).

Nos cálculos numéricos acima mencionados é foi importante levar-se em conta a condição de estabilidade numérica do algorítmo, Isto se faz impôndo que os valores de $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ e Δt, fiquem condicionados a satifazer as seguintes relações numéricas:

$$\Delta t(\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2} + \frac{1}{\Delta z_1^2}) \leq \frac{1}{2k_1} \tag{5.47}$$

$$\Delta t(\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2} + \frac{1}{\Delta z_2^2}) \leq \frac{1}{2k_2} \tag{5.48}$$

onde $k_1 = k_1(T_1)$, $k_2 = k_2(T_2)$ são a difusividade térmica do filme de titânio e do vidro, respectivamente, e as equações Eq.5.47 e Eq.5.48 se aplicam nas regiões correspondentes.

Nosso programa computacional para a implementação dos algorítmos numéricos explícitos, representados pelas Eqs. Eq5-36-5.46, foi escrito em linguagem FORTRAN 77. Nosso programa foi processado numa estação de trabalho SPARC SUN do Instituto de Física da UNICAMP.

Para a devida referência e indetificação nas formulas daremos a seguir a lista dos símbolos usados para representar os parâmetros térmicos e óticos e outras quantidades que foram utilizados em nossos cálculos.

Símbolo, parâmetro(valor)

I_0 Intensidade do laser de Nd:YAG $(2,40 - 3,17\ W/cm^2)$

τ_0 Largura do pulso $(290\ ns)$

m Número de pulsos $(1 - 200\ pulsos)$

τ Intervalo de repetição dos pulsos $(0,005s)$

λ Comprimento de onda do laser Nd:YAG $(1,06\mu m)$

ν Frequência de onda da radiação incidente (c/λ)

f Frequência de repetição dos pulsos $(20 - 200\ Hz)$

r_0 Raio focal do feixe laser $(1\ mm)$

$\alpha_1(T_1)$ Difusividade térmica do filme de titânio$(0,140617 - 0,000215\ T+$
$+2,01 \times 10^{-7}\ T^2 - 5,54061 \times 10^{-11}\ T^3\ (cm^2/s)$

$\alpha_2(T_2)$ Difusividade térmica do vidro$(0,0061665 - 1,7204 \times 10^{-6}\ T +$
$+7,13492 \times 10^{-10}\ T^2\ (cm^2/s)$

$k_1(T_1)$ Condutividade térmica do titânio $(0,286174 - 0,000316\ T +$
$+3,23227 \times 10^{-7}\ T^2 - 8,76781 \times 10^{-11}\ T^3\ (W/cm\ K)$

$k_2(T_2)$ Condutividade térmica do vidro $(0,012 - 6,85 \times 10^{-7}\ T +$
$+3,18 \times 10^{-8}\ T^2\ (W/cm\ K)$

$Cp_1(T_2)$ Calor específico do Ti $(-30,9637 -, 176693\ T + 0,0002956 \times 10\ T^2 -$
$-2,12211 \times 10^{-7}\ T^3 - 5,53536 \times 10^{-11}\ T^4\ (J/g\ K)$

$Cp_2(T_2)$ Calor específico do vidro $(-37,6122 - 0,24949\ T + 0,000473\ T^2 -$
$-3,89 \times 10^{-7}\ T^3 - 1,16221 \times 10^{-10}\ T^4\ (J/g\ K)$

v_x Velocidade do varredura $(0,2\ cm/s)$

a Espessura do filme de Ti $(1000\ \AA)$

h Espessura do substrato de vidro $(1mm)$

l Espessura máxima da camada de óxido de Ti $(\sim 3000\ \AA)$

κ_0 Coeficiente de extinção do TiO_2 $(0,0004)$

κ_1 Coeficiente de extinção do $Ti(13,4293)$

n_0 índice de refração do TiO_2 $(2,48)$ em $\lambda = 1,06\mu m$

n_1 índice de refração do Ti (9.8)

R Refletividade do Ti $(0,87)$

D_0, T_D Constantes termodifusivas do óxido de Ti ($d_0 = 1,8 \times 10^{-3}\ cm^2/s$ e $T_D = 18200\ K$)

R_g Constante universal dos gases ($1.98719\ cal\ mol^{-1}\ K^{-1}$)

$T_1(\vec{r}, t)$ Temperatura nos pontos do filme fino de Ti (K)

$T_2(\vec{r}, t)$ Temperatura nos pontos do substrato de vidro (K)

T_H Temperatura ambiente ($298\ K$)

β Coeficiente de absorção óptica do Ti ($117 \times 10^4\ cm^{-1}$)

l_2 Comprimento de difusão térmica do Ti ($0,232 \times 10^{-3}\ cm$)

β_0 Coeficiente de absorção óptica do óxido ($29,64 \times 10^4\ cm^{-1}$)

A_0 Absortividade do Ti $(0,13)$ a temperatura ambiente

ε Emissividade do Ti $(0,63)$

5.8 Resultados

Consideremos inicialmente os resultados de nossos cálculos para a temperatura atingida no filme de Ti quando bombardeado por um pulso isolado de cada vez, para várias frequências de repetição do pulso. Com $I_0 = 3,17\ MW/cm^2$, no caso de um pulso e com $v = 0$ (amostra parada) a temperatura máxima atingida na superfície do filme foi de $550K$, como mostramos na figura 5.7. Movendo-se a amostra($v = 0,2cm/s$) notamos que a medida que iamos aumentando o número de pulsos (m=6 pulsos, m=18 pulsos) a temperatura máxima na superfície aumentou para cerca de $600K$, sendo que, na frequência de repetição adotada cada pulso consecutivo era precedido de um resfriamento da amostra, chegando a temperatura a descer quase até a temperatura de partida ($T_H = 298K$). A cada pulso sucessivo a temperatura máxima crescia lenta mas continuamente conforme se observa as figuras 5.8 e 5.9. A seguir aumentamos o número de pulsos (m=100 pulsos) e a frequência ($f = 100Hz$) conservando v=0.2cm/s. Notamos que agora a temperatura máxima atingida foi de cerca de $800K$. Como as oscilações de temperatura são agora muito rápidas o material não chega a resfriar-se totalmente (Fig 5.10). Finalmente quando a frequência de repetição dos pulsos do laser atingiu $f = 200Hz$ com m=200 pulsos e velocidade v=0.2cm/s, observamos que a temperatura essencialmente deixa de oscilar e atinge um patamar com T máxima igual a $1240K$(a temperatura entra em regime estado estacionário) como se vê na Fig 5.11. No processo de exposição com a amostra móvel vão se formando trilhas de óxido sobre o filme. A evolução da temperatura para diferentes potências do laser e para v=0.2cm/s estão mostradas na figura 5.12. Os valores por nós calculados numericamente para as temperaturas no centro das trilhas, a partir de nosso modelo, concordam bastante bem com os valores conhecidos(tabelados [3]) para as temperaturas de formação dos vários óxidos

de Titânio(diferentes estequiometrias). Estes são reconhecidos experimentalmente pelas suas colorações características, conforme descritos na literatura [3]. Com relação aos nossos cálculos para a espessura do filme de óxido crescido sobre o filme metálico, em função do tempo de exposição ao laser, as figuras 5.13 e 5.14 mostram os resultados calculados com nosso modelo parabólico modificado. A Fig. 5.16 mostra perfis espaciais da distribuição transversal de temperatura nas condições lá especificadas. Na figura 5.16 os valores máximos da espessura, para diferentes potências são comparados com valores experimentais determinados diretamente fazendo-se a topografia da triha. A concordância é muito boa, validando o nosso modelo de crescimento parabólico modificado. Finalmente, na figura 5.17 mostramos o resultado de nossos cálculos para diversos cortes, feitos em sequência, mostrando os perfis transversais da distribuição de temperatura na amostra. Já nos gráficos tridimensionais das Figs. 5.18 e 5.19 mostramos os resultados de nossos cálculos para conformação espacial da trilha de óxido vista em sucessivos cortes transversais ao longo da trilha. Finalmente, na Fig 5.20 mostramos os correspondentes resultados de nossos cálculos para o perfil transversal de temperatura na superfície do filme de TiO_2 sobre Ti.

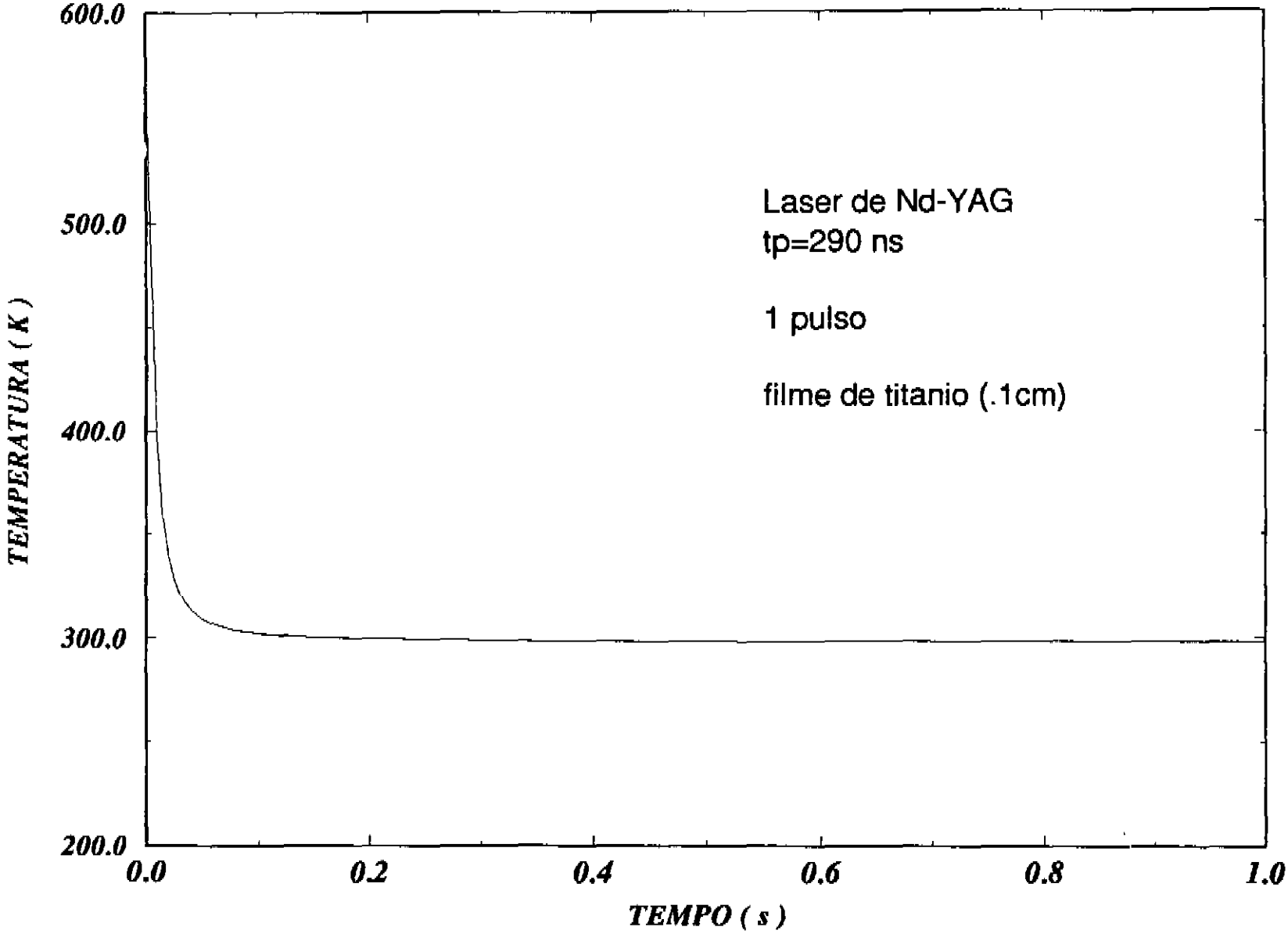


Figura 5.7: *Evolução da temperatura durante o aquecimento a laser de uma amostra estacionaria de titânio irradiada, no ar com um pulso de Nd:YAG ($I_0 = 3,17\ MW/cm^2$), $\tau_0 = 290ns$, v=0)*

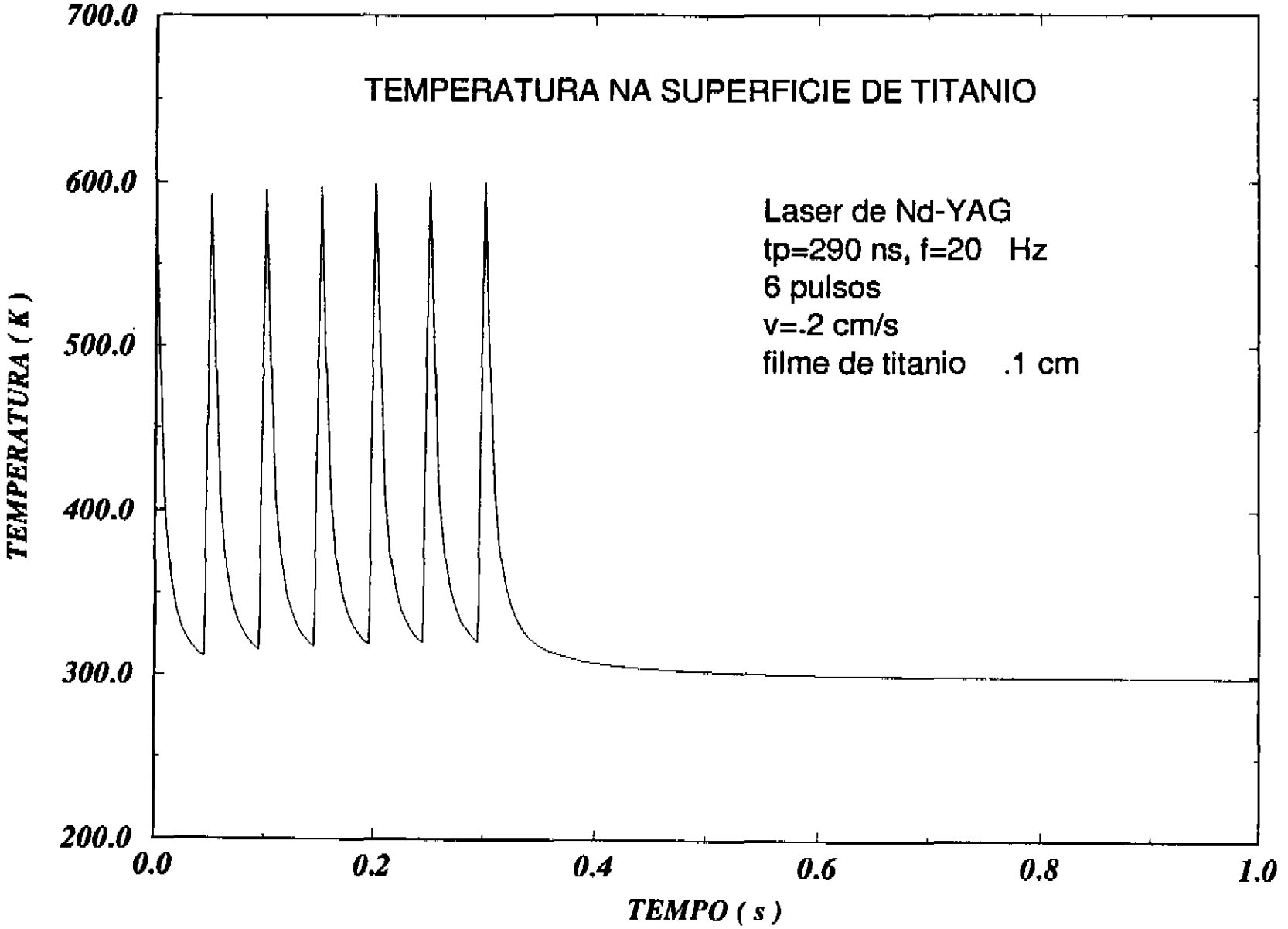


Figura 5.8: *Evolução da temperatura durante o aquecimento a laser de uma amostra de titânio irradiada, no ar, com 6 pulsos de Nd:YAG com* $I_0 = 3,17\ MW/cm^2$, $\tau_0 = 290ns$, $f = 20Hz$, *v=0.2cm/s*

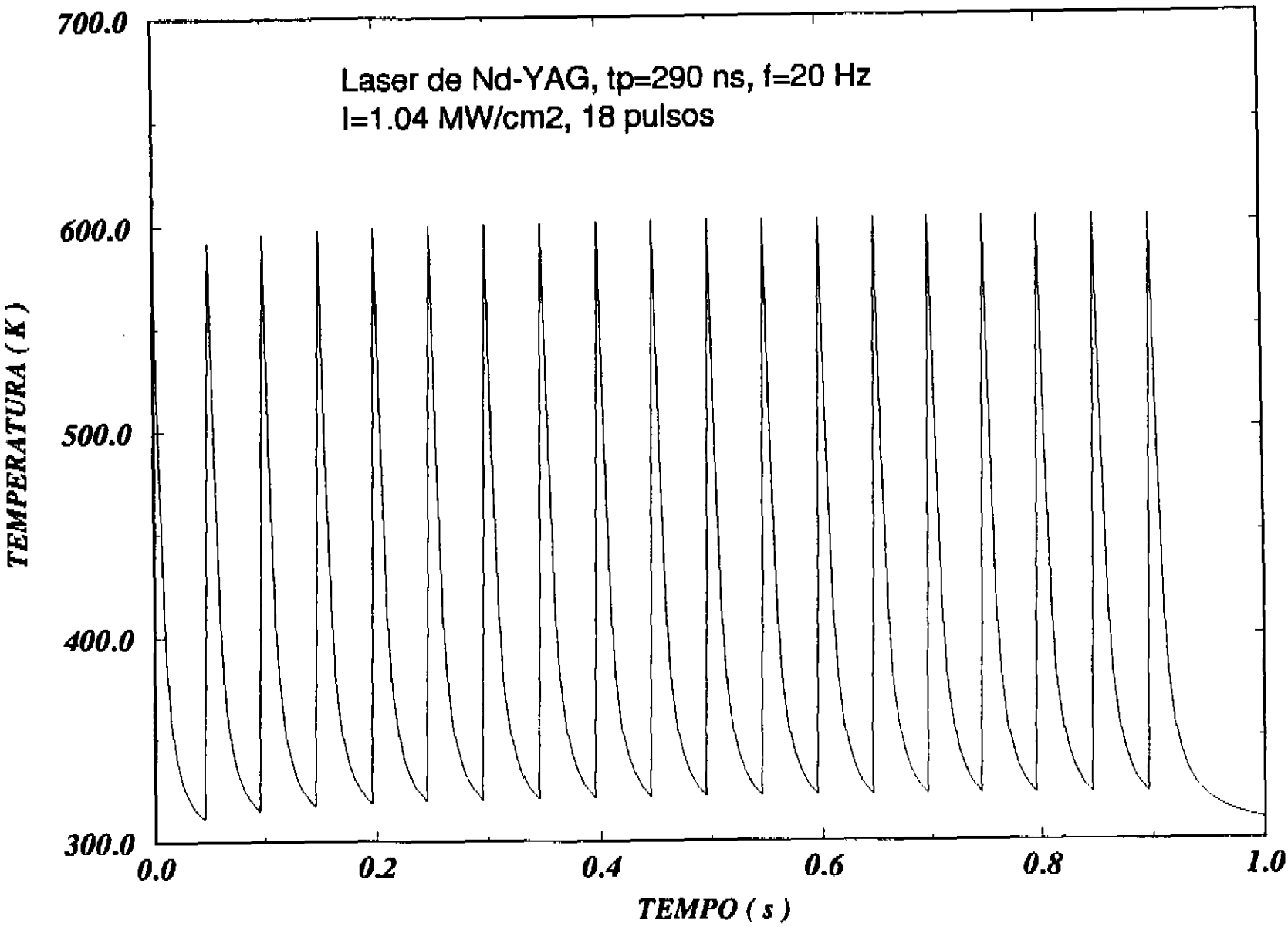


Figura 5.9: *Evolução da temperatura durante o aquecimento a laser de uma amostra de titânio irradiada, no ar com 18 pulsos de Nd:YAG com* $I_0 = 3,17\ MW/cm^2$, $\tau_0 = 290ns$, $f = 20Hz$, *v=0.2cm/s*

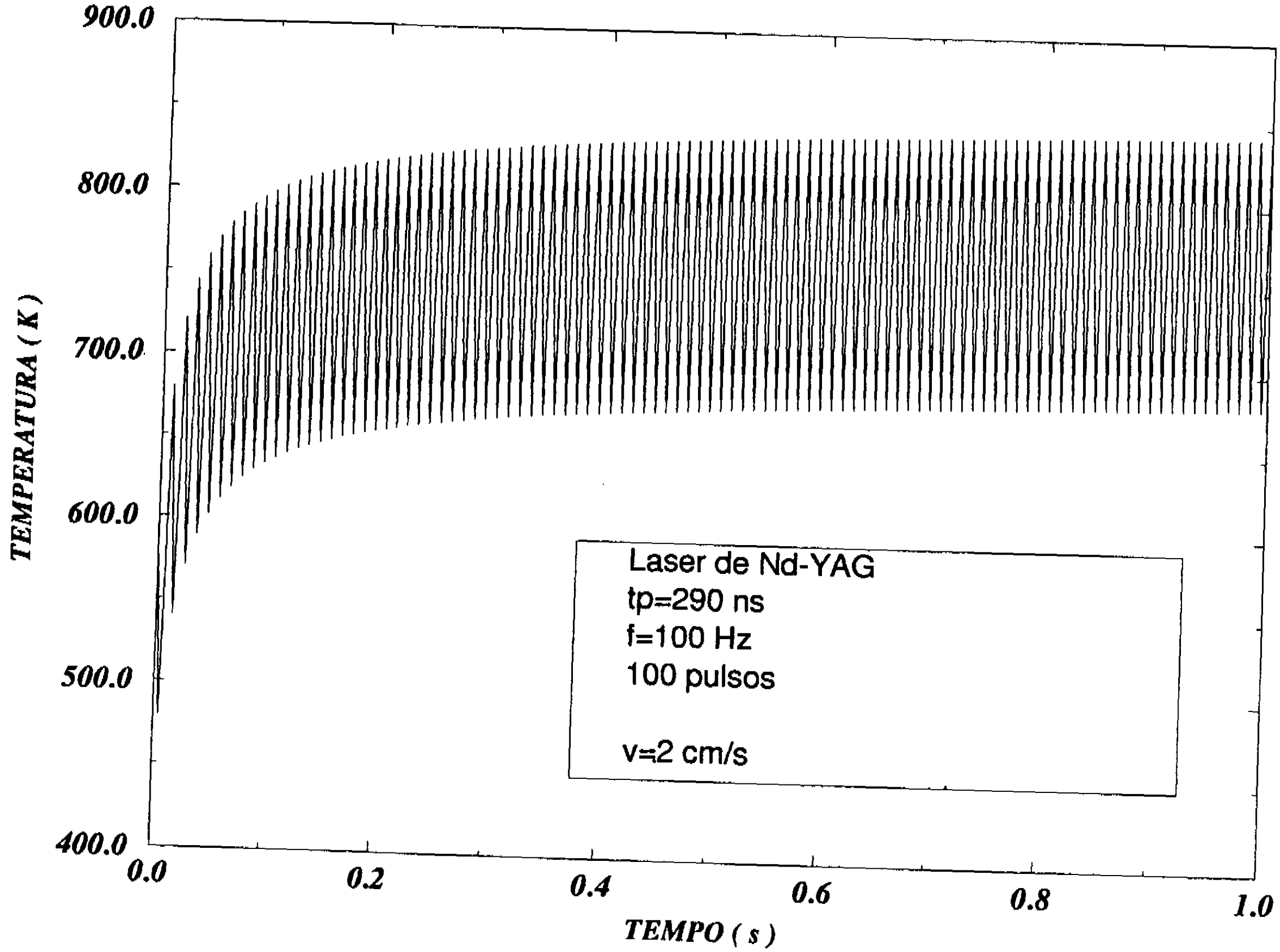


Figura 5.10: *Evolução da temperatura durante o aquecimento a laser de uma amostra de titânio irradiada, no ar com 100 pulsos de Nd:YAG com* $I_0 = 3,17\ MW/cm^2$, $\tau_0 = 290ns$, $f = 100Hz$, *v=0.2cm/s*

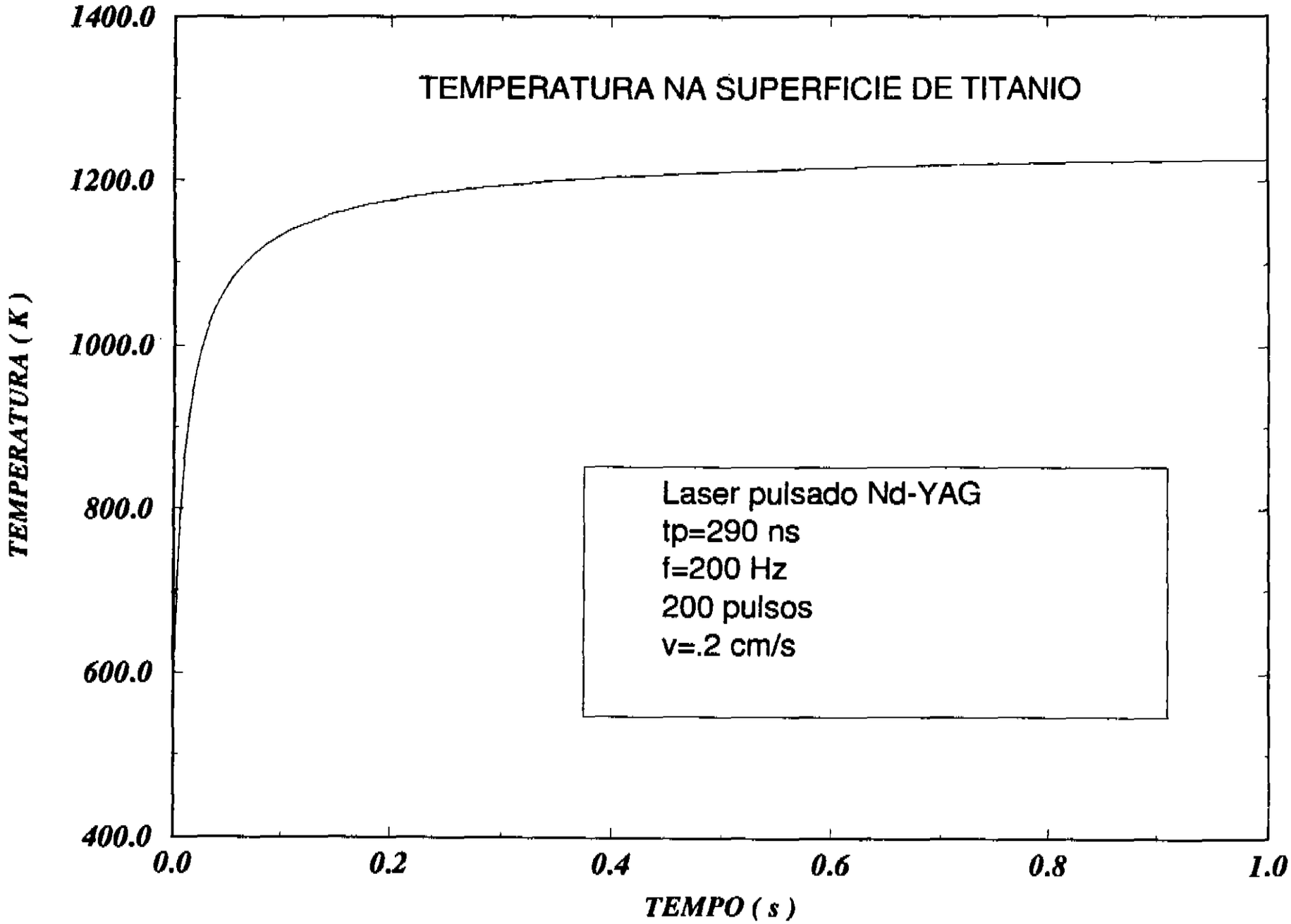


Figura 5.11: *Evolução da temperatura durante o aquecimento a laser de uma amostra de titânio irradiada, no ar com 200 pulsos de Nd:YAG com* $I0 = 3,17\ MW/cm^2$, $\tau_0 = 290ns$, $f = 100Hz$, *v=0.2cm/s*

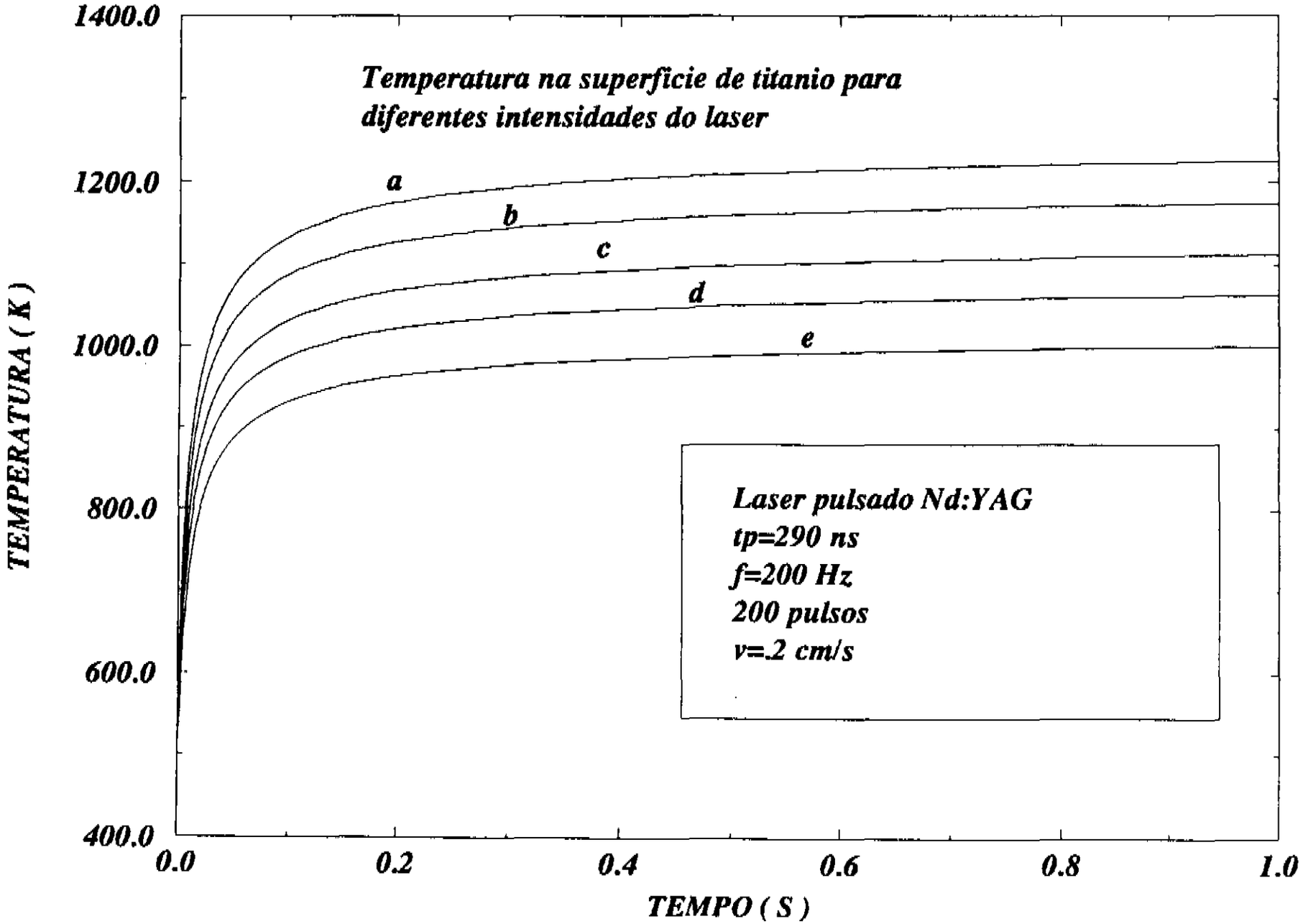


Figura 5.12: *Evolução da temperatura durante o aquecimento a laser de uma amostra de titânio irradiada, no ar com 200 pulsos de Nd:YAG para diferentes intensidades do laser (curvas a, b, c, d, e,* $I_0 = 3,17\ MW/cm^2$, $3,0\ MW/cm^2$, $2,78\ MW/cm^2$, $2,62\ MW/cm^2$, $2,40\ MW/cm^2$, *respectivamente)* $\tau_0 = 290ns$, $f = 200Hz$, *v=0.2cm/s*

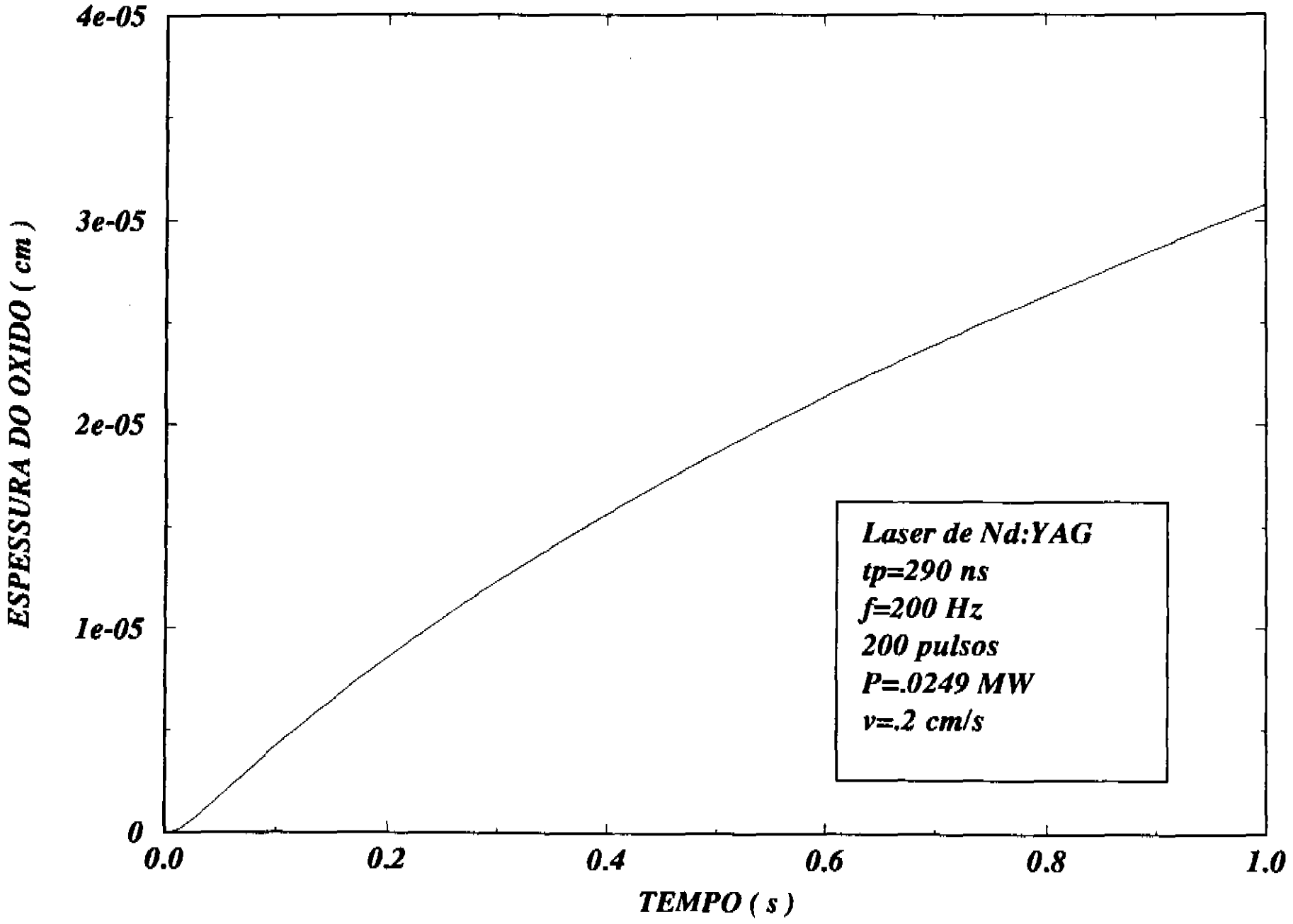


Figura 5.13: *Evolução da espessura máxima do óxido na trilha formada durante o aquecimento a laser de uma amostra de titânio irradiada, no ar com 200 pulsos de um laser Nd:YAG com intensidades* $I_0 = 3,17\ MW/cm^2$ $\tau_0 = 290ns$, $f = 200Hz$, v=.2cm/s

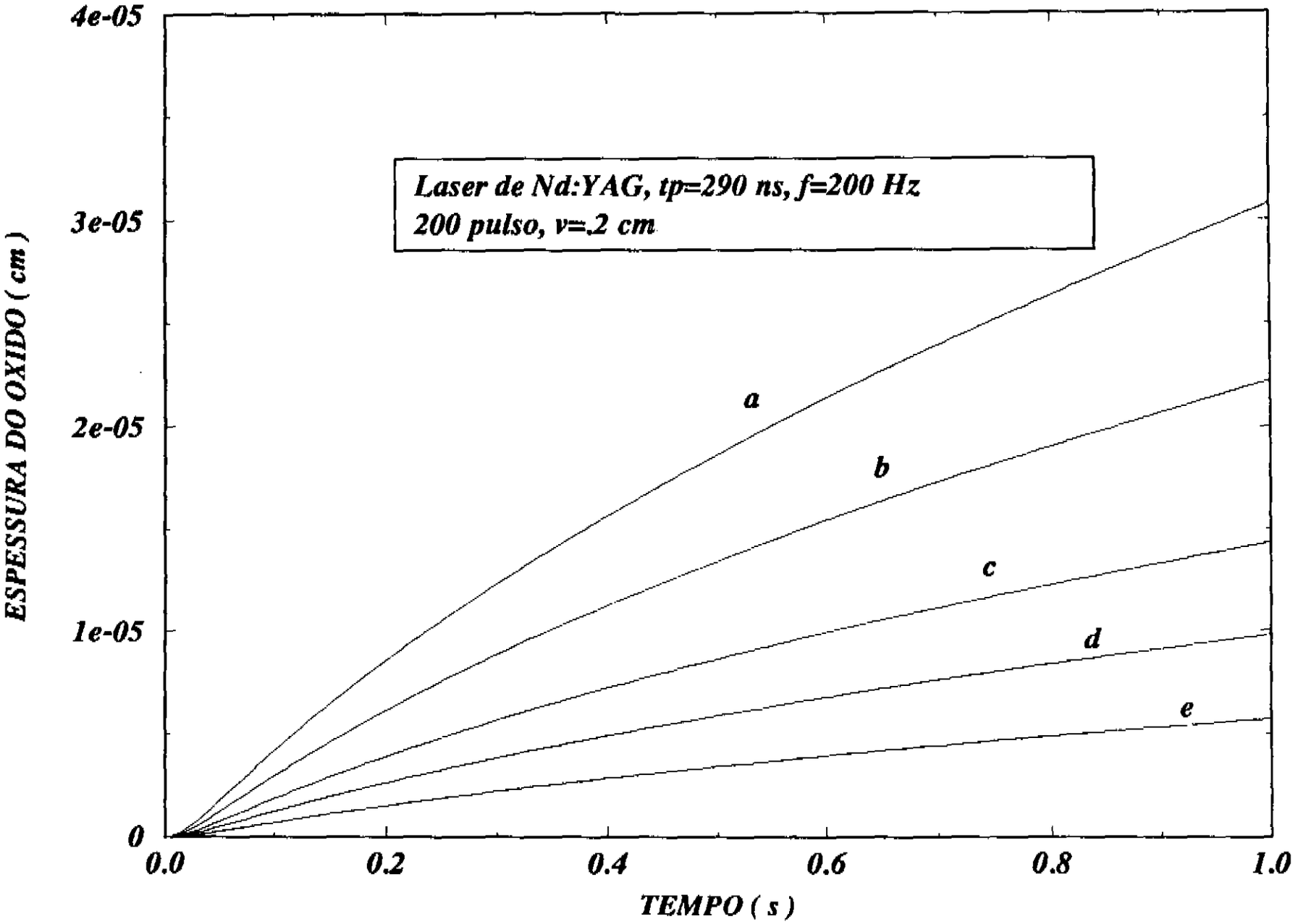


Figura 5.14: *Evolução da espessura da camada de óxido formado durante aquecimento a laser de uma amostra de titânio irradiada, no ar com 200 pulsos de Nd:YAG com diferentes intensidades e trilhas (curvas a, b, c, d, e,* $I_0 = 3,17\ MW/cm^2$, $3,0\ MW/cm^2$, $2,78\ MW/cm^2$, $2,62\ MW/cm^2$, $2,40\ MW/cm^2$, *respectivamente),* $\tau_0 = 290ns$, $f = 200Hz$, *v=0.2cm/s*

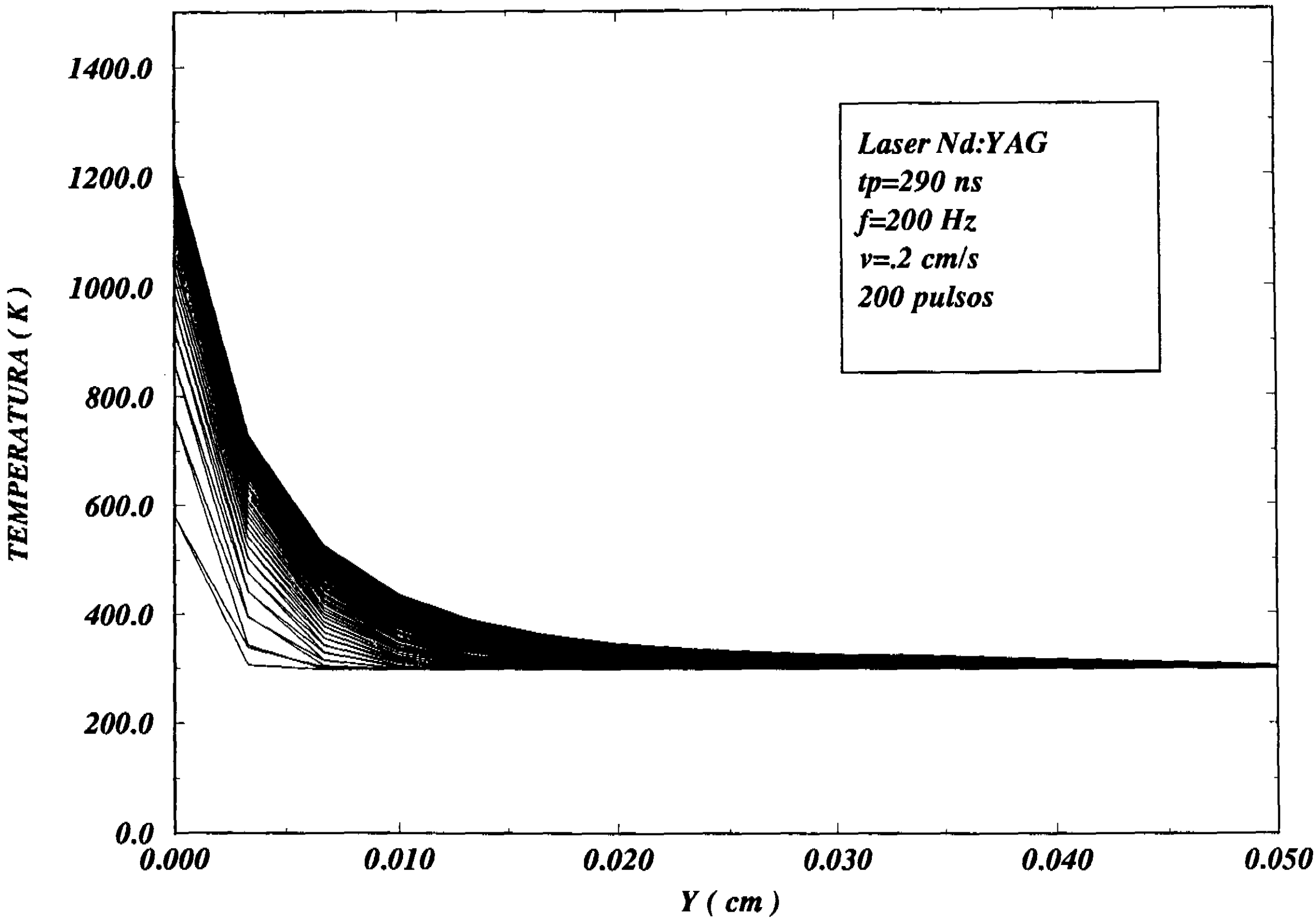


Figura 5.15: *Perfis transversais da temperatura na superfície de uma amostra de Titânio irradiada, no ar, com 200 pulsos consecutivos de um laser de Nd:YAG, cada pulso com um envelope total de* $\tau_0 = 290ns$ *e para uma frequência de repetição de* $f = 200Hz$ *e velocidade de arrastro da amostra de* $v = 0,2cm/s$. *As varias curvas de baixo para cima, representam o efeito comulativo dos sucessivos pulsos(de 1 a 200).*

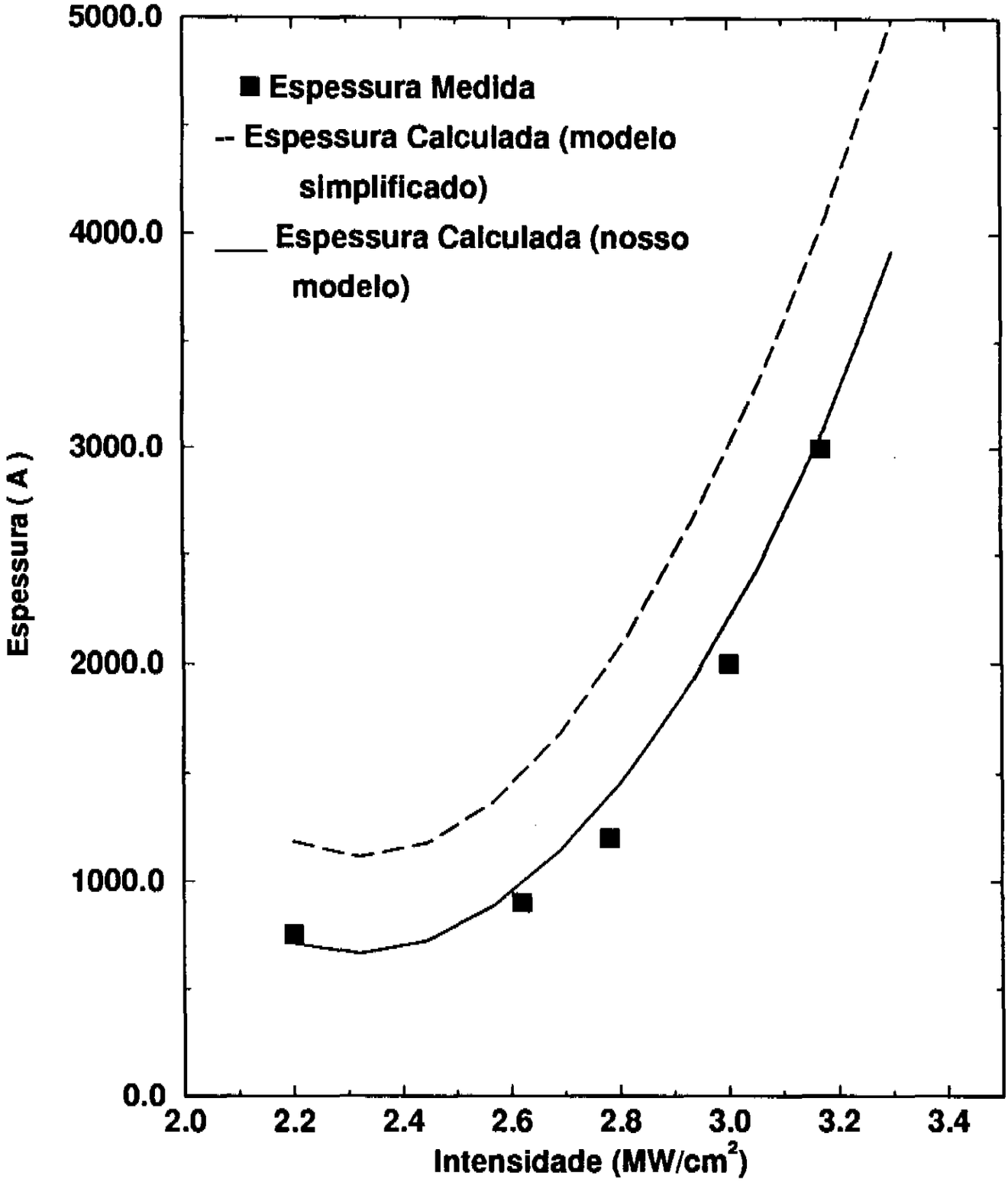


Figura 5.16: *Comparação entre os cálculos com nosso modelo(curva contínua) em função da Intensidade do laser, e os valores que medimos experimentalmente, (pontos ■) para a espessura máxima do filme de óxido de Titânio crescido ao longo das trilhas. Dados: 200 pulsos de Nd:YAG* (I_0 = 3,17 MW/cm^2, 3,0 MW/cm^2, 2,78 MW/cm^2, 2,62 MW/cm^2, 2,40 MW/cm^2, *respectivamente,* $\tau_0 = 290ns$, $f = 200Hz$, *v=0.2cm/s*). *Superpusemos, na Figura, para comparação entre nosso modelo e o modelo simplificado anteriormente tratado, a curva correspondente aquele modelo. É evidente a superioridade do nosso modelo no confronto com dados experimentais.*

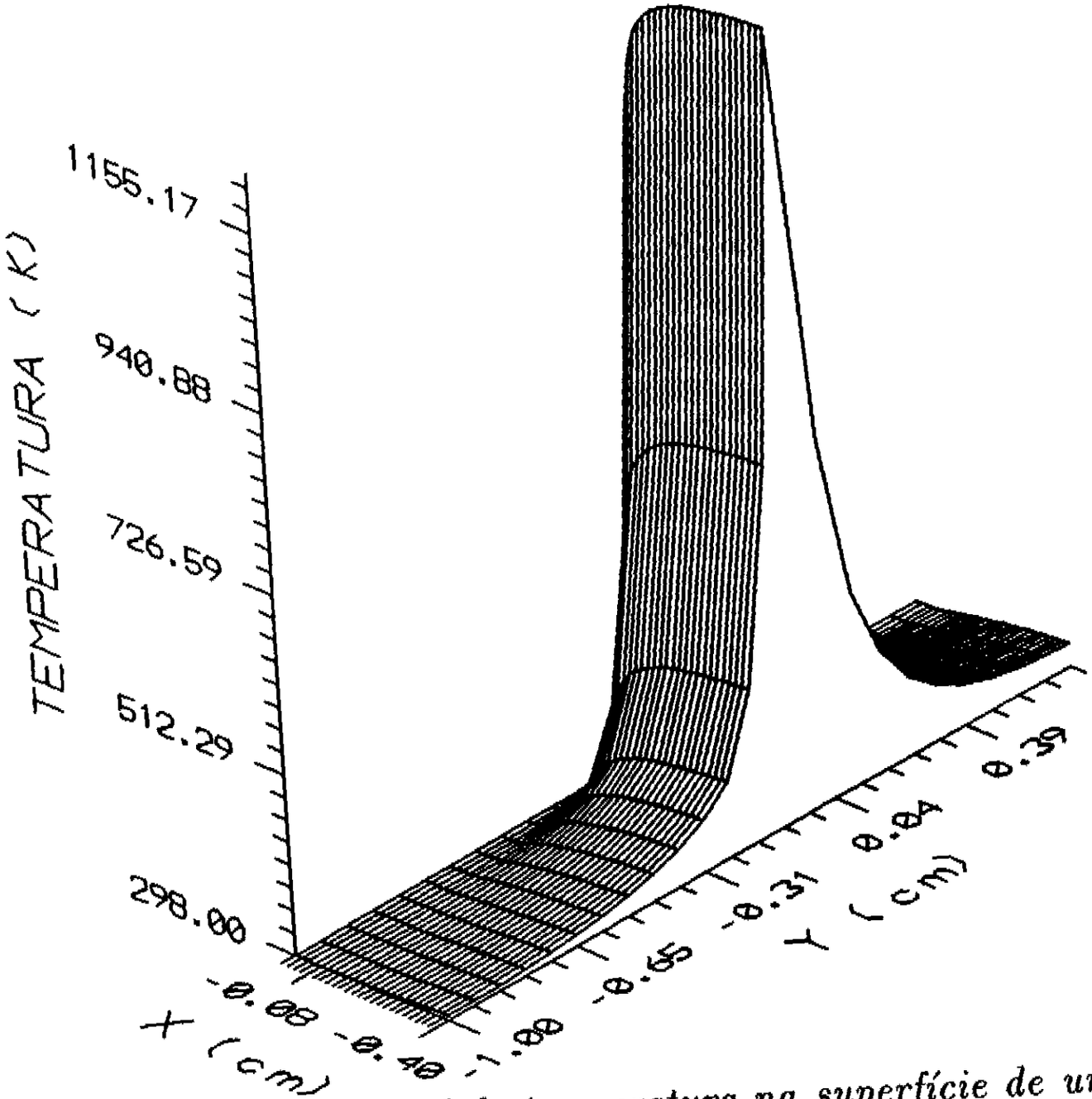


Figura 5.17: *Distribuição transversal de temperatura na superfície de uma amostra de titânio aquecida no ar com 200 pulsos de um laser de Nd:YAG para diferentes coordenadas de X, Y e* $\tau_0 = 290ns$, $f = 200Hz$, v=.2cm/s

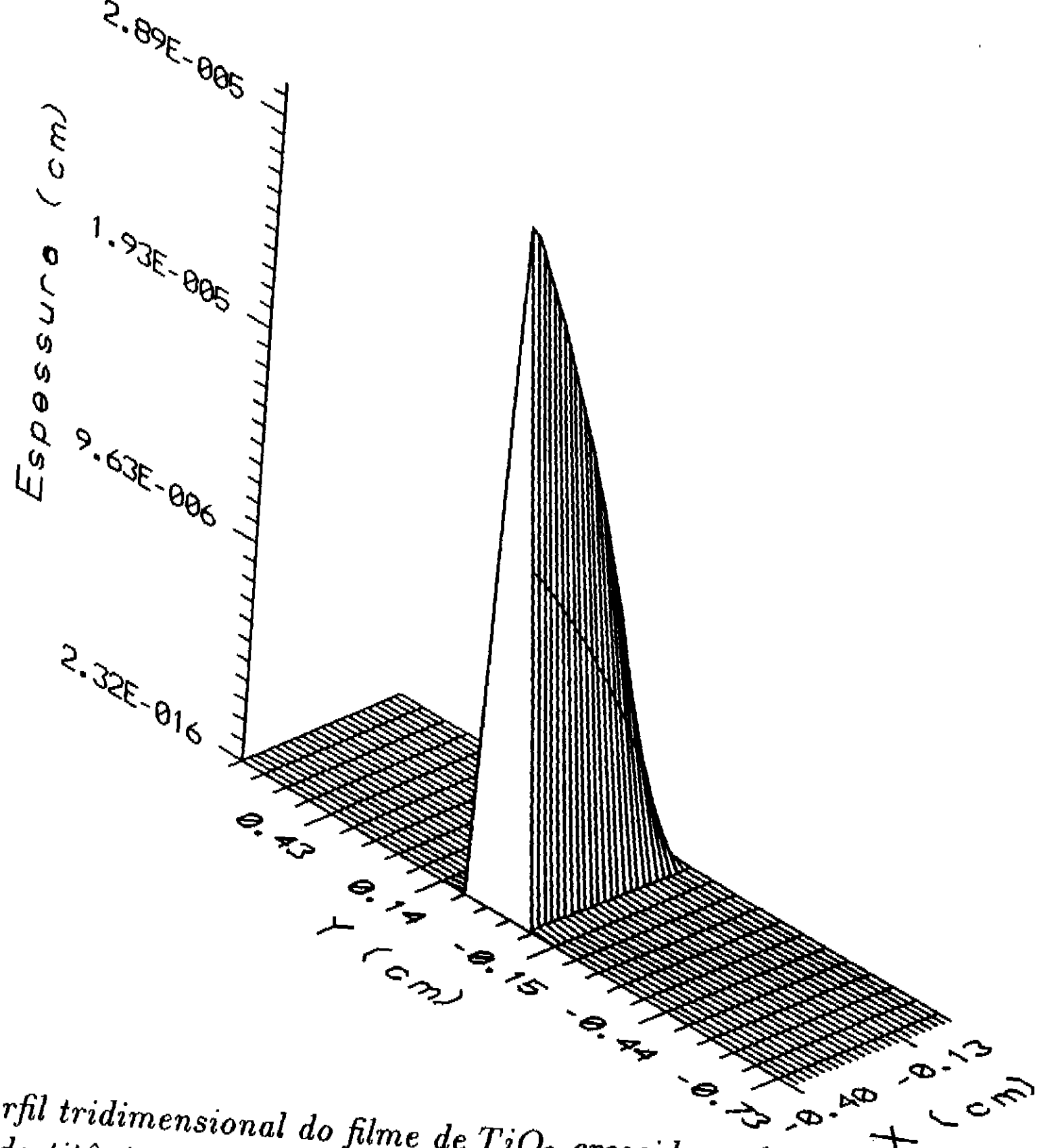


Figura 5.18: *Perfil tridimensional do filme de TiO_2 crescido ao longo da trilha formada numa amostra de titânio irradiada com um pulso laser de Nd;YAG no ar nas coordenadas X, Y, com 200 pulsos de Nd:YAG, $\tau = 290ns$, $f = 200Hz$, v=.2cm/s (cortes transversais sucessivos) resultados calculados com nosso modelo*

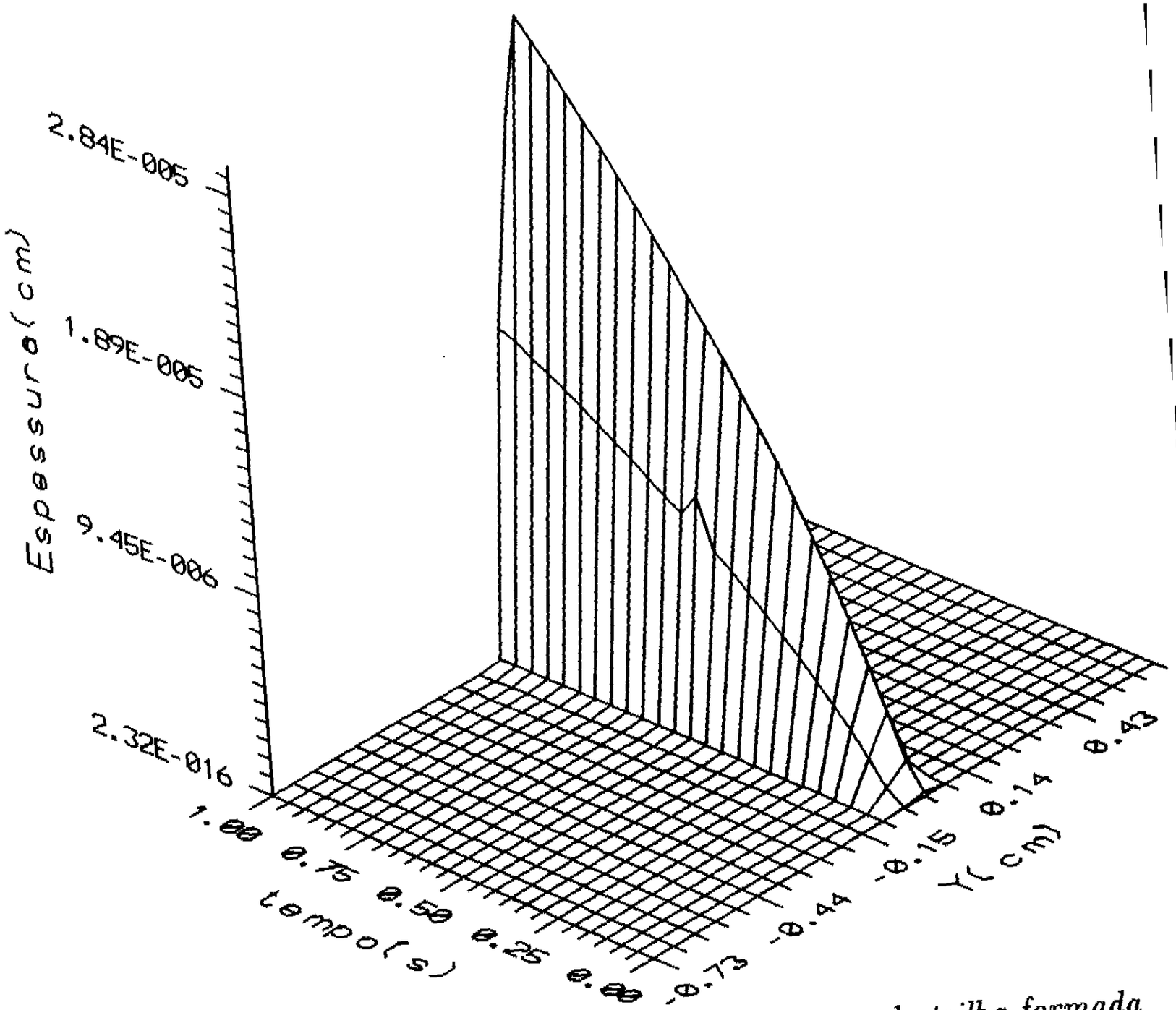


Figura 5.19: *Perfil tridimensional do filme de TiO_2 crescido ao longo da trilha formada numa amostra de titânio irradiada com um pulso laser de Nd;YAG no ar nas coordenadas X, Y, com 200 pulsos de Nd:YAG, $\tau = 290ns$, $f = 200Hz$, v=.2cm/s (visto de outro ângulo , em sucessivos cortes temporais) resultados calculados com nosso modelo*

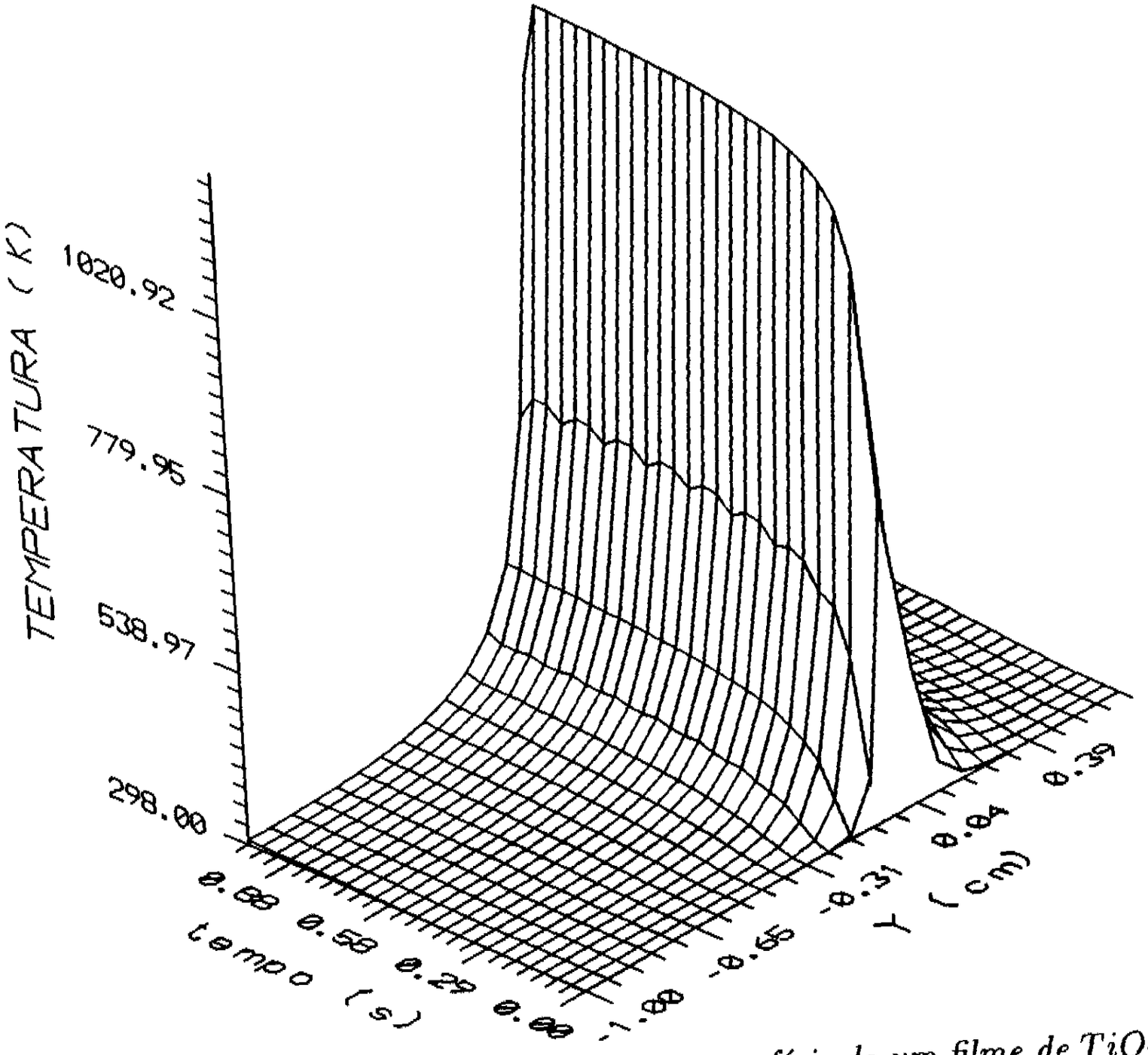


Figura 5.20: *Perfil tridimensional para a temperatura na superfície de um filme de TiO_2 sobre Ti crescido ao longo da trilha formada numa amostra de Titânio Evolução da temperatura tridimensional durante o aquecimento a laser de uma amostra de titânio com 200 pulsos de Nd:YAG com diferentes tempos e coordenadas de Y , $\tau_0 = 290ns$, $f = 200Hz$, v=.2cm/s (cortes transversais sucessivos)-resultados cálculados com nosso modelo.*

Bibliografia

[1] Martin von Allmen **"Laser-Beam Interactions with Materials, Physical Principles and Applications"**, Springer Series in Materials Science, **Volume 2**, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1987).

[2] I.W. Boyd, **"Laser Processing of Thin Films and Microstructures, Oxidation, Deposition and Etching of Insulators"**, Springer Series in Materials Science, **Volume 3**, Springer-Velag, Berlin Heidelberg (1988).

[3] D. Bauerle, **"Chemical Processing with Lasers "**, Springer Series in Materials Science, **Volume 1**, Springer-Velag, Berlin Heidelberg (1986).

[4] I. Ursu, Appl. Phys. Lett. **49 (2)**, 109(1986).

[5] G.V. Samsonov, The Oxide Handbook, IFT/Plenium New York, Washington, London, 1973.

[6] J.L. Jiménez Pérez, M.B.S.Lima e C.A.S. Lima, Processamento Químico de Materiais com Lasers, V Simpósio Estadual de Lasers e Aplicações. IPEN, 314(1992).

[7] M. I. Arzuov, Sov. J. Quantum Electron. **9(3)**, 281(1979).

[8] J.L. Jiménez Pérez, M.B.S.Lima e C.A.S. Lima, XVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada. Caxambú-MG 103(1994).

[9] H.S. Carslaw and J.C. Jeager, **"Conduction of Heat in Solids"**,2nd edition, Oxford U.K.(1971).

[10] M. I. Arzuov, JETP. Lett. **27**, 215(1978).

[11] W.J. Minkowyes, E.M. Sparrow, G.E. Schenieder and R.H. Pletcher, **"Handbook of Numerical Heat Tranfer"**, John Wiley & Sons, Inc. New YorK (1988).

[12] D. Potter, **"Computational Physics"**, John Wiley & Sons, London (1973).

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

A presente Tese abordou o estudo de um sistema, e dos processos envolvidos, destinado a termo-transcrição a laser de imagens pré-digitalizadas. Seu desenvolvimento centrou-se na produção térmica de imagens em preto e branco explorando processos que tem por base o controle de reações termoquímicas em materiais adequadamente termo-sensíveis e implementando, também, o controle paramétrico do acoplamento laser-material para se obter a necessaria resolução.

Nosso sistema, desenvolvido para operar sob controle de um microcomputador, tem como elementos básicos o módulo controlador(microcomputador e interface de acionamento), a mesa microposicionadora com servo-motores e o laser de infravermelho. Para operação com uma classe de materiais termo-sensíveis, de baixo limiar térmico, projetamos, contruimos e operamos com sucesso um mini-laser de guia de onda de CO_2, dotado de eletrodos coaxiais que lhe conferiram uma descarga de plasma singularmente estável. Com um tubo de descarga de quartzo com 18cm de comprimento e um diâmetro

interno de 2,7mm, operando a tensões de 7,5KV, obtivemos potências de saída de 0,5 a 2,5 Watts, dentro da faixa que necessitavamos para operação pretendida. Operando com um ganho relativamente elevado para este tipo de configuração, este laser entrou em operação como sendo, naquele momento, o primeiro laser 100% nacional deste tipo construido no país, inclusive no que se refere a parte óptica(espelhos e coberturas com filmes especiais).

Após primeiros ensaios frustantes na tentativa de termo-transcrever as imagens em materiais de uso comum(papel, papelão, etc.) ficou claro que seria necessario debruçarmo-nos a fundo sobre o problema e compreender melhor a natureza dos processos envolvidos na termo-sensibilização de aglomerados de fibras celulósicas e equivalentes. Após dezenas de ensaios e interpretações, com base em modelos empiricos, para controle do escurecimento(reação de carbonização) microlocalizado, sem produzir uma chama propagante (o que, quando ocorria, arruinava a resolução), logramos finalmente obter a parametrização ideal do processo, em termos de parâmetros acessíveis ao controle por computador, tais como: a duração do pulso, a frequência de pulsação e a intensidade do laser e a distância mínima entre dois pontos termo-sensibilizados. Os resultados finais foram excelentes como mostramos na Tese. O mesmo se deu no caso da reprodução sobre plásticos termo-sensíveis, tendo sido necessário estudar a cinética da reação correspondente para levantar a adequação dos procedimentos a serem adotados para chegar a resolução desejada na reprodução da imagem.

É importante citar que, em ambos casos acima citados, abriram-se amplos espaços para novos estudos. No entanto, para manter a extensão da Tese dentro de limites aceitaveis, decidimos deixá-los para ações futuras, conforme comentamos no Cap.6. Entre eles alinhamos: **a)** estudar em maior detalhe o processo de deflagração

da queima em emaranhados fibrosos(celulósicos ou não), principalmente a influência do estado de compactação na circunscrição microscópica da reação de carbonização. Isto é importante para um estudo detalhado do limite de resolução que se pode atingir na transcrição térmica explorando este processo. **b)** estudar a dinâmica da deformação local por efeito termoelástico que acompanha o processo de sensibilização termocrômica em materiais termoplásticos(confrontar limiares de sensibilidade para os dois processos) o que , novamente, tem influência decisiva nos limites de resolução atingiveis.

A Tese incluiu, também, um estudo de viabilidade para uma possível versão policromática. Ensaios com dois tipos de materiais - cristais líquidos colestéricos e filmes finos metálicos - revelaram que, vencidas certas dificuldades técnicas(especialmente no desenvolvimento de um sistema de varredura óptica controlado possivelmente, através de espelhos vibratorios (por exemplo montados em osciladores angulares de cabeça galvanométrica) a reprodução é viavel, quer no caso de escrita permanente (alvos de filmes metálicos), quer no caso de escrita evanescente (cristais líquidos). Aqui, tal como no caso monocromático, a possibilidade de controle requereu um exame aprofundado dos aspectos físicos e químicos do processo envolvido. Foi, assim, que tratando em detalhe a questão do efeito termocrômico em camadas de óxido crescidas sobre filmes metálicos suportados expostos a termo-oxidação a laser, desenvolvemos um modelo teórico para descrever o processo de crescimento correspondente. Resultados originais interessantes surgiram desse estudo. Por outro lado abriram-se novas pespectivas de trabalho adicional a que estaremos nos dedicando em futuro próximo, em particular no caso dos cristais líquidos colestéricos que exibem notaveis transições crômicas ao longo de todo o espectro vísivel para excursões térmicas inferiores em muitos casos, a uma dezena de graus. Além disso, o fato do processo ser evanescente, é muito importante do ponto de vista de possíveis aplicações tecnológicas.

Em resumo, construimos um sistema interativo para endereçar termicamente imagens gráficas digitalizadas, desenvolvendo os programas (software) e o equipamento (hardware) necessários e investigando detalhamente os aspectos físicos e químicos dos processos envolvidos. Assim, por exemplo, estudamos em detalhe o controle de reações de termo-oxidação em filmes metálicos expostos a um feixe pulsado de laser de Nd:YAG. Após dezenas de ensaios e análises determinamos os parâmetros ótimos da irradiação e de translação do filme para obter máxima resolução no processo de endereçamento térmico, para cada um dos materiais estudados. No caso do processo à base de crescimento de filme de óxido sobre metal exposto ao laser, ao ar livre, estudamos a questão teórica e experimentalmente. De um lado produzimos trilhas de óxido sobre filme de Titânio, suscetíveis de controle paramétrico, onde observamos a formação de faixas coloridas, micrométricas ($\sim$ 200 a 500 $\AA$), ao longo da trilha, dispostas simetricamente em relação a linha central e apresentando, cada uma delas, uma coloração característica. Analisamos e interpretamos as colorações observadas. Levantamentos microtopográficos revelaram o perfil transversal típico das trilhas e a medida da espessura máxima. De outro lado, procuramos, modelizar o crescimento do filme, para uma simulação númerica do processo. Previamente, ensaiamos com um modelo simples, unidimensioal, passível de solução analítica. A seguir, buscamos um modelo mais completo, tridimensional, para descrever o comportamento do crescimento fotoinduzido de uma camada de óxido na superfície de uma lâmina metálica exposta a pulsos de laser, ao ar livre. A espessura do filme é calculada a partir da sua variação temporal, expressa com base num modelo parabólico. Nossos cálculos incluem uma detalhada consideração das oscilações térmicas locais, devidas à modulação térmica dos parâmetros ópticos e a efeitos de interfêrencia óptica na camada de óxido em crescimento, bem como dos correspondentes efeitos termocinéticos sobre a reação de oxidação. Os resultados obtidos são comparados com medidas experimentais específicas que realizamos sobre camadas

de TiO_2 crescidas sobre filmes de titânio expostos a uma sequência de pulsos de um laser de Nd:YAG. A concordância foi excelente e põe em evidência a importância dos fatores por nós considerados, no tratamento desse problema.

Como já exemplificamos acima, é nosso objetivo aprofundar os estudos realizados em algums aspectos. Entre eles, com relação ao modelo desenvolvido, está analisar os efeitos de outros parâmetros sobre o processo de oxidação a laser. Por exemplo, queremos determinar a taxa de crescimento do filme do óxido para outras faixas de frequência, outras velocidades de deslocamento, outras espessuras da amostra e do substrato, etc. Pretendemos, também, examinar mais de perto os efeitos da dependencia dos índices ópticos com a temperatura, tais como n(T) e k(T) (índice de refração e coeficiente de extinção) com medidas experimentais, explorando novas técnicas para medir a evolução temporal da espessura do filme de óxido empregando, por exemplo, fibras ópticas. O estudo de outros materiais com este modelo, entre eles os cristais líquidos e os materiais anodizados, estes últimos com vistas a exploração litógrafica e pintura a laser, serão também, objetos de nossos trabalhos futuros.

Apêndice A

Detalhes da montagem do laser de guia de onda de CO_2: componentes mecânicos

Os componentes mecânicos são responsáveis pela estabilização mecânica do laser. Eles tem as seguintes funções:

1) Apoiar o sistema óptico, possibilitando a execução do alinhamento do ressonador

2) Apoiar o sistema de vácuo no sentido de manter uma perfeita vedação;

3) Apoiar o circuito fechado de refrigeração do guia de onda.

Os principais componentes mecânicos construídos em nosso laboratório estão

listados a seguir e podem ser identificados, na figura A.1 (corte axial do laser), através dos números correspondentes:

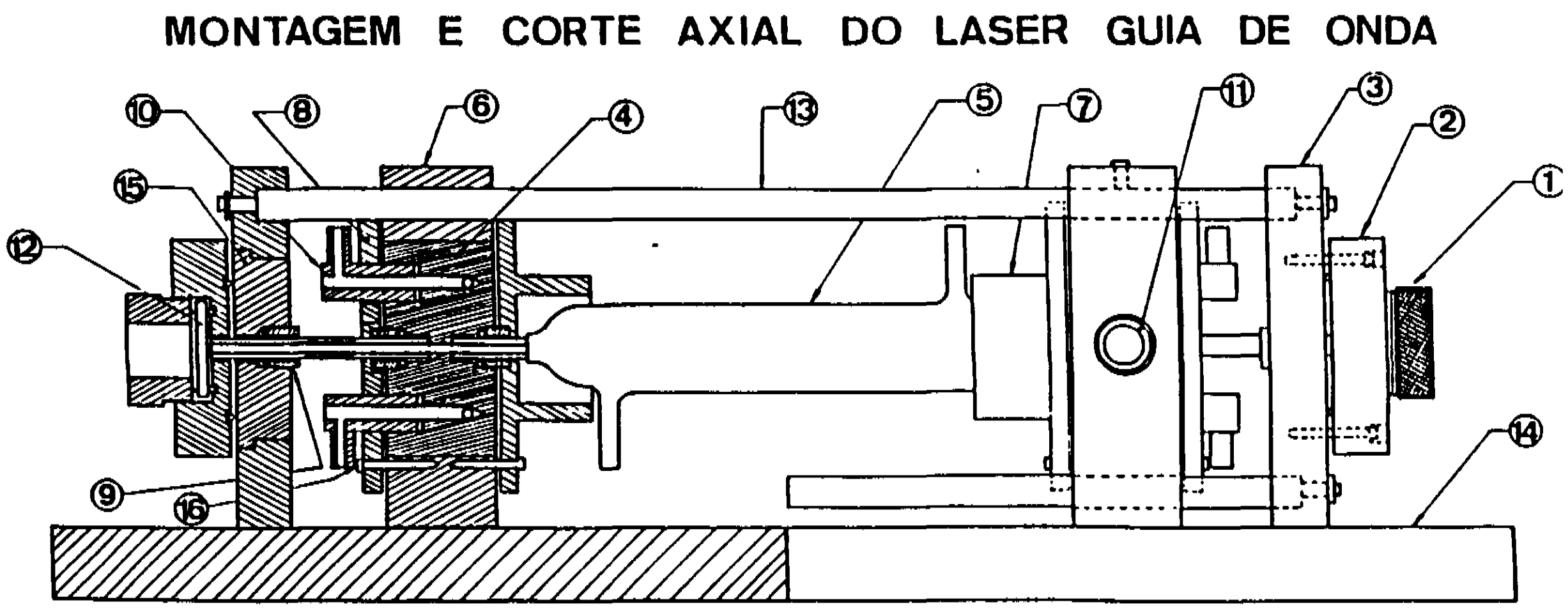


Figura A.1: *Montagem, em corte axial, do Laser Guia de Onda*

1. **Roscas para as janelas de saída.**

   Construídas para fixar e vedar os espelhos, com aneis de vedação (O-rings), estas peças foram feitas de latão.

2. **Bases das janelas.**

   Nestas peças são colocados os espelhos do laser. Estas bases foram fixadas com parafusos passantes e O-rings.

3. **Blocos de base**

   Servem de suportes para o guia de onda e são feitos de alumínio. Estão apoiados nas barras de estabilização. Quatro parafusos passantes foram colocados nos cantos do bloco, onde se apoia o guia, possibilitando um ajuste final.

4. **Eletrodos Coaxiais**

   São feitos de alumínio. Observe os detalhes do sistema de refrigeração e os pontos onde se produz a descarga, mostrados na Figura.

5. **Camisa de Refrigeração**

   Feita de pyrex é coaxial e colada, nas pontas, ao tubo guia de onda de quartzo, usando-se silicone

6. **Blocos base de Acrílico**

   Blocos que sustentam os eletrodos coaxiais: feitas de material isolante para evitar fugas na descarga.

7. **Tampas laterais para cobrir os eletrodos** (feitas de acrílico).

8. **Tampa com rosca** para proteção e ajuste do tubo guia de onda com o eletrodo coaxial.

9. **Roscas passantes**

   Para guiagem e vedação (com O-ring) do tubo guia de onda.

10. **Peças para o conector dos eletrodos**

    Elas evitam quaisquer fugas na descarga e otimizam o ajuste da conexão entre o cabo coaxial e o eletrodo.

11. **Espelhos**

12. **Barras de Estabilização**

    São feitas de aço-inox e servem para dar sustentação e estabilidade estrutural ao laser.

13. **Placa base**

    A placa que sustenta o laser, feita de aço-inóx.

14. **Peça de ajuste**

    Para ajuste do guia de onda, feita para evitar perdas por descargas.

15. **Parafusos de Nylon**

    Para fixar as tampas laterais isolantes do eletrodo.(evitam descargas).

16. **Peça de ajuste**

A.1 Sistema de refrigeração

A refrigeração dos eletrodos é feita mediante a circulação de água bi-destilada pelo interior dos mesmos à vazão de 50 litros/hora, por meio de uma bomba de água. A água, após passar pelos eletrodos, é resfriada em um reservatório trocador de calor contendo uma serpentina de cobre imersa em água gelada. O tubo de quartzo é resfriado circulando-se água a 17^0 C, em circuito aberto, pela camisa de refrigeração que envolve o guia de onda veja Fig. A.2.

A.2 Sistema de vácuo

O esquema do sistema de gases que circulam em nosso laser está representado na Fig.A.3 . O controle da composição da mistura é realizada pelas válvulas V1, V2 e V3 a mistura básica é CO_2 : N_2 : He. A leitura da pressão total é realizada em um

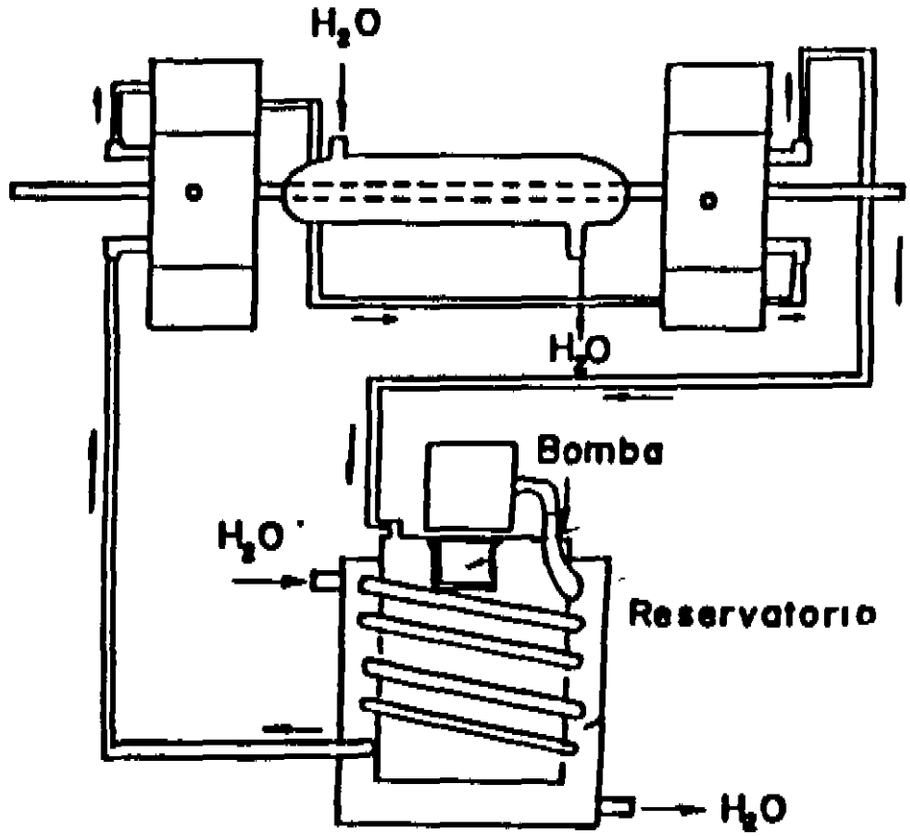


Figura A.2: *Sistema de Refrigeração do Laser Guia de Onda.*

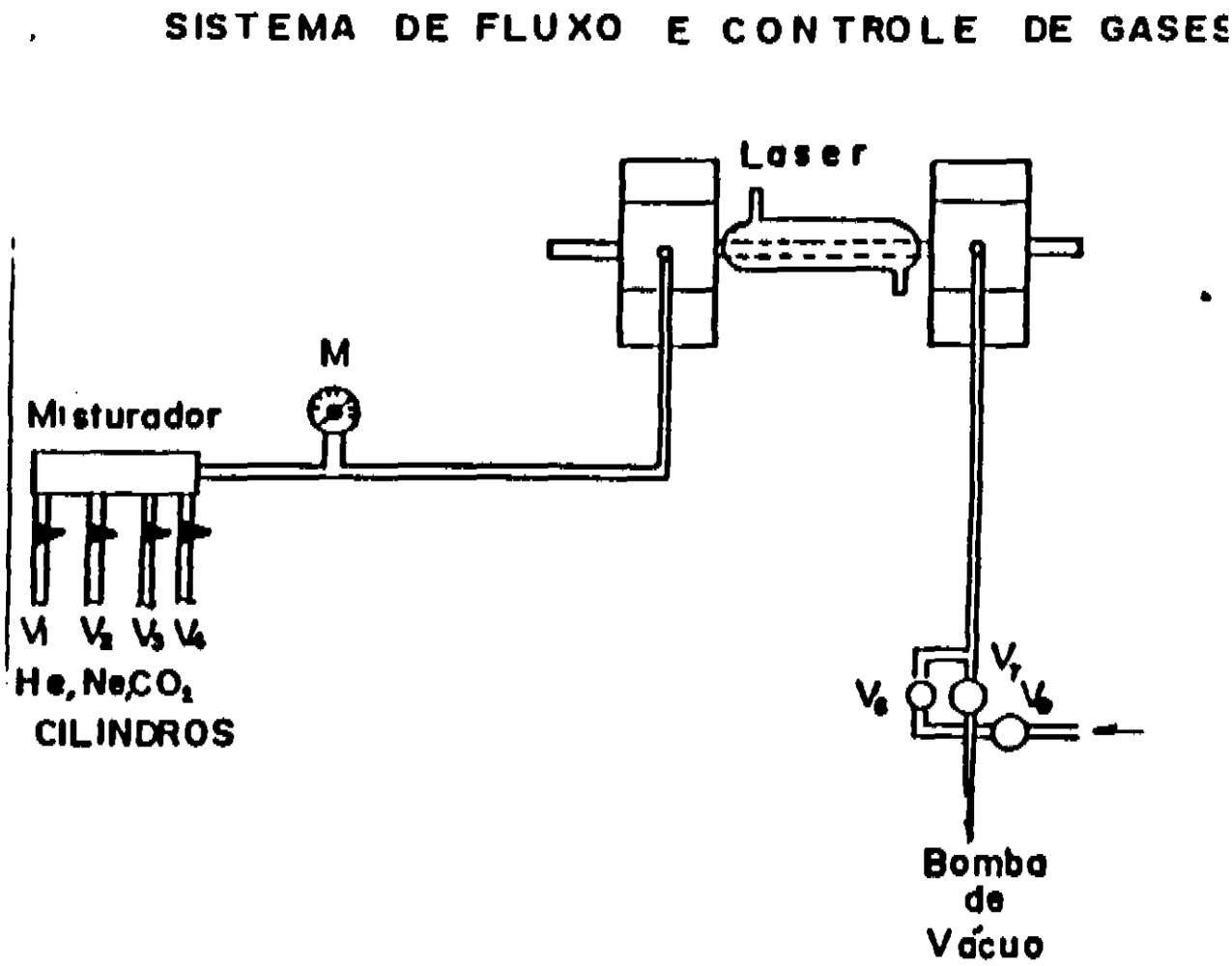


Figura A.3: *Sistema de fluxo e controle de gases.*

manômetro (M) Wallace-Tiernan na entrada do laser. O fluxo durante a operação é ajustada por V6, com V7 fechado, esta última sendo usada para esvaziamento rápido. A bomba de vácuo usada é uma Edwards ED100. A pressão mínima atingida pelo sistema, medida com um medidor Pirani da Edwards Inc., era aproximadamente de 5 Torr. Os gases usados são de tipo comercial para pesquisa CO_2-99.995%,N_2-99.995% e He-99.995%, os percentuais indicando a pureza.